Vorträge der 16. Wissenschaftlichen Arbeitstagung der Kolloid-Gesellschaft in Hamburg am 19. und 20. September 1953, I.

Band 136 April 1954 Heft 1

5852-36

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY JUN 14 '54

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG UND GIESSEN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Erbring, H. (Köln), Bericht über die 16. Hauptversammlung (3. Arbeitstagung seit Wiedergründung) der Kolloid-Gesellschaft am 19. und 20. September 1953 in Hamburg 1

From National Institute for Medical Research, London/England

Martin, A. J. P., Gas-Liquid Partition Chromatography [A Technique for Analysis of Volatile Materials] 5

Diskussion 5

Aus dem Institut Pasteur, Paris

Dervichian, D. G., M. Joly und R. S. Titchen, Mechanische und optische Untersuchungen über die Struktur kolloider Lösungen (mit 10 Abb.) 6

Diskussion 15

Aus dem Biochemischen Institut der Universität Leiden, Holland

Booij, H. L. (Leiden), Die Assoziation zwischen Proteine und Lipide und ihre Bedeutung für die biologische Permeabilität (mit 9 Abb.) 16

Diskussion 23

Service de Chimie-Physique, Institut Pasteur, Paris

Bourgoin, D. et M. Joly, Nouvelles Recherches sur le Mécanisme de Gélification [I. Résultats Expérimentaux] (avec 10 figures) 25

Diskussion 36

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Åbo Akademi, Åbo, Finnland

Ekwall, P., Konzentrationsgrenzen in den Lösungen der Assoziationskolloide . . . 37

Diskussion 45

Aus dem Philips Forschungslaboratorium N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven-Niederlande

Verwey, E. J. W., Das Kräftespiel zwischen Teilchen in lyophoben Kolloidsystemen (mit 3 Abb.) 46

Diskussion 52

Aus dem Institut für anorganisch-analytische und physikalische Chemie der Universität Bern, Schweiz

Feitknecht, W., Ordnungsvorgänge bei kolloiddispersen Hydroxyden und Hydroxysalzen (mit 18 Abb.) 52

Diskussion 66

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14,** Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein. Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzis und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben.

Literaturangaben sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von den Zeitschriften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus anzufertigen.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen 4—5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**
Band 136 April 1954 Heft 1

Bericht über die 16. Hauptversammlung (3. Arbeitstagung seit Wiedergründung) der Kolloid-Gesellschaft am 19. und 20. September 1953 in Hamburg

Von H. Erbring (Köln)

Vorstandssitzung

Am 18. 9. 1953 fand im Hotel „Reichshof" in Hamburg eine Vorstandssitzung im erweiterten Rahmen statt. Es waren anwesend die Herren Prof. H. Erbring-Köln, Prof. F. H. Müller-Marburg, Prof. H. Thiele-Kiel, Doz. R. Jäger-Homburg, Dr. R. Köhler-Düsseldorf, Prof. J. Reitstötter-München, Prof. W. Scheele-Hannover und Dr. D. Steinkopff-Darmstadt.

Es wurde beschlossen, daß, wie bisher, alle zwei Jahre eine Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft stattfindet, und zwar wenn irgend möglich im Zusammenhang mit der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker. In den tagungsfreien Jahren sollen gegebenenfalls kleinere Diskussions-Kolloquien über Spezialthemen abgehalten werden, während die Hauptversammlungen Vorträge aus verschiedenen Gebieten der Kolloidwissenschaft behandeln sollen.

Der Geschäftsführer berichtet, daß die Zahl der Mitglieder seit 1951 um 75% gestiegen ist. Die eingehenden Mitgliedsbeiträge sollen ausschließlich für die Tagungen verwandt werden, inbesondere auch zur Unterstützung von Studierenden, die der Tagung beiwohnen möchten.

Es wird vorgeschlagen, Herrn Dr. h. c. Th. Steinkopff-Dresden zum Ehrenmitglied zu ernennen. Der Vorschlag wird einstimmig vom Vorstand angenommen.

Studenten können künftig zum ermäßigten Beitrag von 2,— DM je Jahr in die Gesellschaft aufgenommen werden.

1. Sitzung

am Samstag, dem 19. September 1953, im Hörsaal des Physikalischen Instituts der Universität Hamburg, Jungiusstraße, Beginn: 9.15 Uhr.

Vorsitzender: Herr Erbring

Der Vorsitzende eröffnet die Versammlung und begrüßt die Erschienenen mit den Worten:

Meine Damen und Herren!

Hiermit eröffne ich namens der Kolloid-Gesellschaft unsere diesjährige Arbeitstagung. Es ist dies die sechzehnte seit Bestehen der Gesellschaft und die dritte seit Wiedererrichtung der Gesellschaft nach dem Kriege. Ich heiße Sie alle, Gäste wie Mitglieder, ob Sie aus West- oder Ostdeutschland zu uns gekommen sind, herzlich willkommen. In gleicher Weise herzlich willkommen heiße ich die Freunde jenseits unserer Grenzen und freue mich, auch in diesem Jahr wiederum führende Vertreter kolloidwissenschaftlicher Forschungsstätten aus dem Ausland bei uns begrüßen zu dürfen. Ich glaube, wir alle, die wir an unserer vorangegangenen Hauptversammlung in Köln teilgenommen haben, denken noch gern an die interessanten und lebhaften Diskussionen zurück, die gerade unter Beteiligung unserer ausländischen Kollegen besonders wertvoll für uns verliefen. Haben wir doch hierdurch die Möglichkeit, in direktem persönlichen Kontakt, den wir so lange entbehren mußten, die uns gemeinsam interessierenden Probleme zu diskutieren und darüber hinaus in persönlicher Fühlungnahme Freundschaften neu zu knüpfen und zu pflegen. Darum gilt mein Dank Ihnen, meine Herren aus den anderen Ländern, ganz besonders, daß Sie auch in diesem Jahr meiner Einladung gefolgt sind, um heute und morgen in unserem Kreis Ihre neuesten Erkenntnisse wiederum zur Diskussion zu stellen.

Die meisten von Ihnen sind uns persönlich schon längst keine Unbekannten mehr, so daß ich wohl mit Berechtigung sagen darf: Sie gehören zu uns, ebenso wie wir uns mit Ihnen verbunden fühlen. Und gerade dies ist wohl das Völkerverbindende, daß Wissenschaft keine Grenzen kennt. Es ist auch immer ein wesentlicher Inhalt aller unserer Arbeitstagungen gewesen, daß wir stets bestrebt waren, die internationale Ver-

bundenheit mit unseren engeren Fachkollegen aller Länder zu betonen.

Wenn ich mir erlauben darf, neben unseren alten Freunden in diesem Jahre einen Gast des Auslandes besonders zu begrüßen, so tue ich das mit aufrichtiger Freude. Wir haben die Ehre, heute als ersten Redner unserer Tagung Herrn Martin aus London hören zu dürfen. Ich glaube, wir alle kennen Herrn Martin aus seinen grundlegenden theoretischen wie experimentellen Arbeiten auf dem Gebiet der Verteilungschromatographie und ehren ihn als den jüngsten Nobelpreisträger des letzten Jahres. Wir freuen uns, aus Ihrem Munde, Herr Martin, Grundlegendes aus Ihrem neuen Forschungsgebiet zu erfahren. Ich möchte Ihnen daher besonderen Dank sagen für Ihr Erscheinen.

Außerdem möchte ich mir erlauben, einem weiteren Fachkollegen der mehr biologisch-medizinischen Forschungsrichtung unserer Wissenschaft unseren Gruß zu entbieten. Es ist dies Herr Gorter aus Leiden. Auch Herr Gorter ist vielen von uns kein Unbekannter. Wir kennen seine wichtigen und interessanten Studien auf dem Gebiete der Proteinchemie, von denen ich insbesondere die bereits vor dem Jahre 1930 veröffentlichten Studien über die Ausbreitung von Eiweißmonofilmen hervorheben möchte. Wir bedauern, daß Herr Gorter in letzter Stunde wegen eines schweren körperlichen Leidens am Erscheinen heute verhindert ist. Wir bitten daher seinen Vertreter, ihm unsere Grüße und unseren Dank persönlich überbringen zu wollen.

Nicht minder herzlich danke ich schließlich auch allen deutschen Rednern, die aus den verschiedensten Gebieten reiner und angewandter Kolloidwissenschaft zu uns sprechen werden. Ich wünsche für alle, Redner und Teilnehmer unserer Tagung, einen fruchtbaren Verlauf unserer Veranstaltung.

Mein Gruß gilt weiterhin allen Vertretern befreundeter Gesellschaften, insbesondere dem Präsidenten der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Herrn Prof. Dr. Klemm.

Meine Damen und Herren! Unsere diesjährige Tagung ist in zweifacher Hinsicht besonders ausgezeichnet. Sie steht einerseits unter einem traurigen, andererseits unter einem freudigen Stern. Vor wenigen Tagen jährte sich zum zehnten Mal der Tag, seit dem der Pionier unserer Wissenschaft, der Gründer und überragende Vorsitzende unserer Gesellschaft, Wolfgang Ostwald, nicht mehr unter uns weilt. Wir, die wir Wolfgang Ostwald in jahrelangem engsten Kontakt kennen und schätzen lernen konnten, wissen, daß unsere Wissenschaft und damit auch unsere Gesellschaft viel zu früh einen ihrer größten Wegbereiter verloren hat. Die Gesellschaft denkt heute seiner in Dankbarkeit.

Zugleich aber dürfen wir heute auf eine erfreuliche Tatsache hinweisen. Im vorigen Jahr begingen wir den 30. Geburtstag unserer Gesellschaft. Da wir im vergangenen Jahr keine Tagung veranstalteten, konnten wir diesem Ereignis nicht Rechnung tragen. Wir feiern also heute das 31jährige Bestehen unserer Gesellschaft. Ich darf feststellen, daß dies ein wirklicher Anlaß zur Freude ist. Kommt doch in dieser Tatsache zum Ausdruck, daß unsere Gesellschaft und damit die sie vertretende Wissenschaft mit der modernen Entwicklung der Naturwissenschaft Schritt gehalten hat. Wenn das Wort unseres großen Landsmanns Goethe „Wahr ist allein, was fruchtbar ist" zutrifft, so dürfen wir diese Erkenntnis in echter Übertragung mit Recht für uns in Anspruch nehmen. Deshalb möge unser Glückwunsch heute unserer Gesellschaft gewidmet sein — im Andenken an ihre Gründer und in Verpflichtung ihrer heutigen Mitglieder.

Meine Damen und Herren! Im letzten Jahr sind zu unserem Leidwesen drei unserer Mitglieder verstorben. Es sind dies

Prof. James McBain — langjähriges Mitglied der Stanford University

Prof. Johannes Böhm — früher Universität Prag

Prof. Rudolf Höber — früher Universität Kiel, zuletzt USA.

Ich darf bitten, zur Ehrung der Verstorbenen sich zu erheben.

Nunmehr möchte ich die offizielle Arbeitstagung eröffnen.

Im Anschluß an die Begrüßungsworte des Vorsitzenden überbringt der Präsident der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Herr Prof. Dr. Klemm, die Grüße der GDCh. Er gibt seiner Freude darüber Ausdruck, daß die Kolloid-Gesellschaft auch in diesem Jahre wiederum in zeitlichem Zusammenhang mit der Hauptversammlung der GDCh ihre Tagung veranstaltet, und hofft, daß dies auch künftig so bleiben möge.

Herr Erbring dankt für diese Worte.

1. Vortrag des Herrn A. J. P. Martin-London: Gas – Liquid Partition Chromatography. A Technique for the Analysis of Volatile Materials.

   An der Aussprache beteiligte sich Herr H. Erbring (Köln).

2. Vortrag des Herrn D. G. Dervichian-Paris: Mechanische und optische Untersuchungen über die Struktur kolloider Lösungen.

   An der Aussprache beteiligten sich die Herren F. H. Müller (Marburg/Lahn); Wiegel (Braunschweig); H. Erbring (Köln); P. Eckwall (Åbo); E. Matijević (Zagreb); Schober (Hannover); W. Meskat (Leverkusen).

3. Vortrag des Herrn H. L. Booij-Leiden: Die Assoziation zwischen Proteine und Lipide und ihre Bedeutung für die biologische Permeabilität.

   An der Aussprache beteiligten sich die Herren R. Jäger (Bad Homburg); K. Heß (Hannover); G. Weitzel (Göttingen); W. Feitknecht (Bern); R. Müller (Köln-Stammheim); P. Eckwall (Åbo); H. Erbring (Köln).

4. Vortrag des Herrn M. Joly-Paris: Neuere Untersuchungen über den Mechanismus der Gelbildung.

   An der Aussprache beteiligten sich die Herren H. Erbring (Köln); W. Meskat (Leverkusen).

5. Vortrag des Herrn P. Ekwall-Åbo: Konzentrationsgrenzen in den Lösungen der Assoziationskolloide.

   An der Aussprache beteiligte sich Herr D. G. Dervichian (Paris); W. Meskat (Leverkusen); Helferich (Göttingen); F. H. Müller (Marburg/Lahn).

Schluß der Sitzung: 13.20 Uhr.

Anwesend: ca. 420 Personen.

2. Sitzung

am Samstag, dem 19. September 1953, im Hörsaal des Physikalischen Instituts der Universität Hamburg, Jungiusstraße. Beginn 15.00 Uhr.

Vorsitzender: Herr Erbring.

1. Vortrag des Herrn J. J. W. Verwey-Eindhoven: Das Kräftespiel zwischen Teilchen in lyophoben Kolloidsystemen.

   An der Aussprache beteiligten sich die Herren Jakobi; E. Manegold (Höxter); F. H. Müller (Marburg/Lahn); E. Matijević (Zagreb).

2. Vortrag des Herrn W. Feitknecht-Bern: Ordnungsvorgänge bei kolloiddispersen Hydroxyden und Hydroxysalzen.

   An der Aussprache beteiligten sich die Herren Schober (Hannover); E. Matijević (Zagreb).

3. Vortrag des Herrn K. Heckmann-Göttingen: Leitfähigkeitsmessungen und Ionenaktivitätsbestimmungen an Elektrolytkolloiden.

   An der Aussprache beteiligten sich die Herren H. Lange (Düsseldorf); J. H. Schulman (Cambridge); P. Eckwall (Åbo).

4. Vortrag des Herrn E. Matijević-Zagreb: Über Fällungserscheinungen der Silberphosphat-Sole in statu nascendi.

5. Vortrag des Herrn H. Thiele-Kiel: Versuche zur Synthese mizellarer Strukturen.

Schluß der Sitzung: 18.45 Uhr.

Anwesend: ca. 380 Personen.

Zwangloses Beisammensein der Teilnehmer im Studentenheim (Mensa) am Bornpark, Schlüterstraße, am Samstag, dem 19. September 1953, 20.00 Uhr.

Ordentliche Mitgliederversammlung

am Sonntag, dem 20. September 1953, im Hörsaal des Physikalischen Instituts der Universität Hamburg, Jungiusstraße. Beginn: 8.30 Uhr.

Vorsitzender: Herr Erbring.

Der Vorsitzende gibt einen kurzen Bericht über die Entwicklung der Gesellschaft. Nach vorangegangener Kassenprüfung stellt der Vorsitzende Antrag auf Entlastung des Vorstandes. Die Entlastung wird erteilt. Es folgt anschließend Neuwahl des Vorstandes mit dem Ergebnis: Vorsitzender Prof. H. Erbring-Köln, stellvertr. Vorsitzende: Prof. F. H. Müller-Marburg, Prof. W. Scheele-Hannover, Geschäftsführer Dr. F. Peters-Hagen. Dr. K. H. Imhausen scheidet als stellvertr. Vorsitzender aus, ebenso Prof. H. Thiele als Geschäftsführer. Der Vorsitzende dankt beiden Herren für die Mitarbeit.

Die Mitgliederversammlung beschließt auf Vorschlag des Vorstandes, Herrn Dr.h.c. Theodor Steinkopff-Dresden die Ehrenmitgliedschaft zu verleihen in Anerkennung seiner seit Jahrzehnten bestehenden engen Verbundenheit mit der Gesellschaft, in Anerkennung für seine langjährige und erfolgreiche Mitarbeit als Schatzmeister im Vorstand der Gesellschaft und in Anerkennung seiner Förderung des kolloid-wissenschaftlichen Schrifttums.

Schluß der Mitgliederversammlung: 9.15 Uhr.

Anwesend: 38 Personen.

3. Sitzung

am Sonntag, dem 20. September 1953, im Hörsaal des Physikalischen Instituts der Universität Hamburg, Jungiusstraße. Beginn: 9.20 Uhr.

Vorsitzender: Herr Erbring.

1. Vortrag des Herrn K. Heß-Hannover: Protein, Kleber und Lipoid im Weizenkorn und Mehl (präparative, röntgenographische und elektronenoptische Untersuchungen).

   An der Aussprache beteiligten sich die Herren R. Jäger (Bad Homburg); H. Albrecht (Düren); H. H. Pfeiffer (Bremen).

2. Vortrag des Herrn E. Gorter-Leiden: Heparin und Eiweiß.

   An der Aussprache beteiligte sich Herr Gudjons (Großenbrode).

3. Vortrag des Herrn J. H. Schulman-Cambridge: Molecular Interactions at the Solid/Liquid Interface with Special Reference to Flotation and Solid Particle Stabilized Emulsions.

   An der Aussprache beteiligten sich die Herren J. J. W. Verwey (Eindhoven); W. Feitknecht (Bern); G. Sachs (Leverkusen); K. R. Lurie (Paris).

4. Vortrag des Herrn S. Heller-Göttingen: Neue Methoden zur Untersuchung monomolekularer Filme.

5. Vortrag des Herrn G. Weitzel-Göttingen: Zusammenhänge zwischen Filmeigenschaften, chemischer Struktur und biologischem Verhalten langkettiger Verbindungen.

   An der gemeinsamen Aussprache zu 4 und 5 beteiligten sich die Herren J. H. Schulman (Cambridge); D. G. Dervichian (Paris).

6. Vortrag des Herrn F. H. Müller-Marburg: Untersuchungen an monomolekularen Filmen hochpolymerer Substanzen.

7. Vortrag des Herrn H. Schuller-München: Hystereseerscheinungen an monomolekularen Polyamidfilmen.

   An der gemeinsamen Aussprache zu 6 und 7 beteiligten sich die Herren D. G. Dervichian (Paris); J. H. Schulman (Cambridge); E. Jenckel (Aachen); E. Deeg (Würzburg); Gude (Hamburg-Altona) W. Meskat (Leverkusen); W. Guchl (Berlin-Teltow).

Schluß der Sitzung: 13.30 Uhr.

Anwesend: ca. 250 Personen.

4. Sitzung

am Sonntag, dem 20. September 1953, im Hörsaal des Physikalischen Instituts der Universität Hamburg, Jungiusstraße. Beginn: 15.15 Uhr.

Vorsitzender: Herr Erbring.

1. Vortrag des Herrn H. Lange-Düsseldorf: Zur Kinetik der Grenzflächenaktivität.

   An der Aussprache beteiligten sich die Herren H. Erbring (Köln); W. Meskat (Köln); H. Umstätter (Berlin-Dahlem); E. Deeg (Würzburg).

2. Vortrag des Herrn E. Jenckel-Aachen: Zur Schwingungsdämpfung an Hochpolymeren.

   An der Aussprache beteiligten sich die Herren F. H. Müller (Marburg/Lahn); E. Deeg (Würzburg); W. Meskat (Leverkusen).

3. Vortrag des Herrn J. Kruse-Hamburg: Zum Problem der Ruß-Kautschuk-Mischungen (mit Stereoprojektion).

   An der Aussprache beteiligten sich die Damen und Herren Gisela Heinrich (Berlin); H. Albrecht (Düren); B. Helferich (Göttingen); Welfers.

4. Vortrag des Herrn H. J. O. Breitner-Leverkusen: Über Registrierungen kolorimetrischer, nephelometrischer und fluorometrischer Messungen von automatischen kontinuierlichen Verdünnungsreihen.

In Anbetracht der fortgeschrittenen Zeit schlägt der Vorsitzende vor, die Vorträge der Herren H. H. Pfeiffer-Bremen und H. Erbring-Köln nicht mehr zu hören,

dagegen sollen sie im Tagungsheft erscheinen.

Herr H. L. Booij-Leiden bittet um das Wort und dankt im Namen der ausländischen Gäste dem Vorsitzenden sowie der Gesellschaft für die gastliche Aufnahme und bringt zum Ausdruck, daß auch in diesem Jahr sie alle sehr gern zur Tagung der Kolloid-Gesellschaft gefahren seien, so daß sie sich gleichsam als zu ihr gehörig betrachten. Er schließt mit den Worten: „Auf Wiedersehen zur nächsten Tagung".

Der Vorsitzende dankt allen Rednern und Hörern für ihr Interesse und ihre Mitarbeit und schließt die Sitzung.

Schluß der Sitzung: 18.40 Uhr.

Anwesend: ca. 200 Personen.

From National Institute for Medical Research, London/England

Gas-Liquid Partition Chromatography

A Technique for Analysis of Volatile Materials*)

Kurzreferat von A. J. P. Martin

(Eingegangen am 28. November 1953)

The partition chromatogram has been modified so that in place of one flowing and one stationary liquid, flowing gas and stationary liquid is employed. On such columns volatile substances may be separated with great efficiency. The technique has been worked out for the separation of fatty acid and aliphatic and aromatic amines, employing automatic titration apparatus to follow the separation. Recently, apparatus has been completed for detecting substances utilising the increase in density of the gas flowing from the chromatogram. With this apparatus approximately all classes of substances which could be distilled at a few millimetres pressure can be analysed. The apparatus provides a convenient tool for the investigation of the intermolecular forces involved in solutions. The amount of material required is of the order of 1 mg. and the analyses are usually complete within an hour or two. The degree of separation is considerably greater than that attainable by distillation, and without great effort the length of the columns could be greatly increased. Comparison of the retention volumes using different stationary phases can suggest possible groupings in the substance under investigation. Thus, primary, secondary, and tertiary amines may be distinguished and the presence of an aromatic nucleus or active hydrogen atoms may be inferred.

*) Von einer Publikation des auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft in Hamburg am 18. und 19. September 1953 vorgetragenen ausführlichen Textes wurde, um Doppelveröffentlichung zu vermeiden, hier abgesehen.

Diskussion

H. Erbring (Köln). Sind auch optische Isomere trennbar?

Schlußwort: Martin.

We have tried and failed to achieve any separation of optical isomers. Using a variety of stationary phases including long chain and cyclic molecules with a centre of optical activity of various types, we could obtain no evidence of any separation of β methyl valeric acids. Though one would expect that there must be some difference in the energy of solution of the two optical isomers of a given substance in optically active solvents, one would expect, nevertheless, that this difference would be very small. For in most of the possible configurations of the given molecule with respect to the solvent molecules the difference in energy caused by interchanging the optical isomers would be small, and will also not always be of the same sign. Consequently the net difference in energy of solution summed over all possible configurations should be negligible. The case is entirely different when the substances are in solid, crystalline form, for here only a single configuration, or at most a few are involved, and the closeness of approach of the molecules is at maximum, and it is thus reasonable to expect that many cases could be found where large differences of energy of "solution" of the different optical isomers will be shown.

To summarize, I should be surprised to find any case where substantial differences of partition coefficient between two liquids or a liquid and a gas could be shown to exist for optical isomers.

Aus dem Institut Pasteur, Paris

Mechanische und optische Untersuchungen über die Struktur kolloider Lösungen

Von D. G. Dervichian, M. Joly und R. S. Titchen

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Oktober 1953)

Einleitung

Es wurde früher gezeigt (1), daß Kolloidsysteme sehr unterschiedlicher Zusammensetzung (2, 3, 4) verschiedene Phasen ergeben, die alle auf sehr systematische Art dargestellt werden können, wenn man Phasendiagramme aufstellt, in denen die Beziehungen zwischen den verschiedenen Phasen zum Ausdruck kommen. Ganz allgemein kann man sagen, daß die verschiedenen Phasen, die bei Kolloidsystemen in Erscheinung treten, von den gequollenen festen Phasen, die wenig Lösungsmittel enthalten, bis zu der mehr oder weniger verdünnten isotropen Lösung reichen. Zwischen diesen beiden Extremfällen liegen verschiedene flüssig-kristalline oder anisotrope Phasen (d.h. deutlich doppelbrechende). Eine jede dieser Phasen existiert in einem mehr oder weniger breiten Konzentrationsgebiet von jedem der Bestandteile.

Es ist interessant zu suchen, ob nicht selbst im Gebiet der isotropen Lösung mehr oder weniger plötzliche Veränderungen verschiedener mechanischer und optischer Eigenschaften eintreten können. Unter den verschiedenen kolloiden Systemen haben wir das System Wasser-Elektrolyt-Seife gewählt, dessen Eigenschaften und Phasengleichgewichte bis jetzt am besten bekannt sind. Als Seife wurde Kaliumlaurat genommen. Die verwendeten Elektrolyte waren Kaliumkarbonat und Kaliumchlorid. Beim Phasendiagramm dieser Systeme stellt man bei gewöhnlicher Temperatur fest, daß die isotrope Phase in einem sehr weiten Konzentrationsgebiet sowohl für Seife als auch für Salz existiert (Abb. 1 und 2). Die Grenzen der Existenzgebiete der isotropen Phase entsprechen sehr plötzlich auftretenden Änderungen in den Eigenschaften des Systems, mit anderen Worten: der Erscheinung neuer Phasen. Es stellt sich die Frage, ob im Inneren des Gebietes der isotropen Phase selbst die mechanischen und optischen Eigenschaften stetig variieren in Abhängigkeit von der Seifen- und Salz-

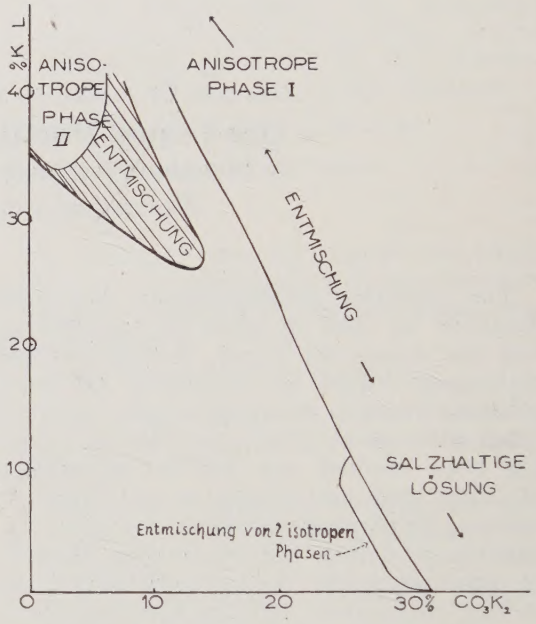


Abb. 1: Phasendiagramm des Systems Wasser/K_2CO_3/K-Laurat

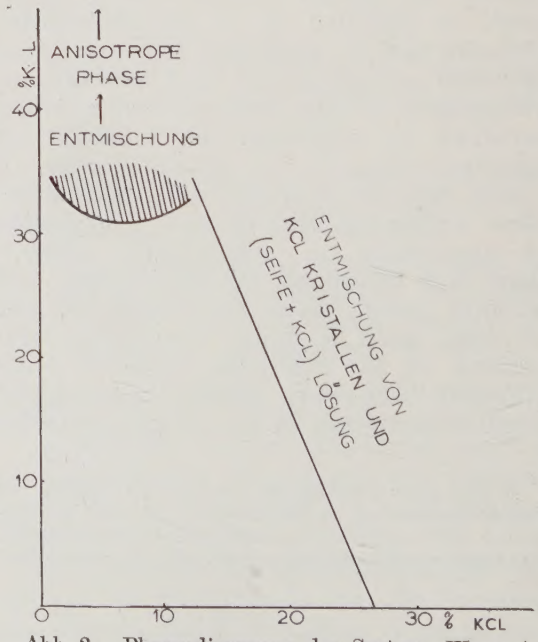


Abb. 2: Phasendiagramm des Systems Wasser/KCl/K-Laurat

konzentration, oder ob es auch dort durch besondere Eigenschaften charakterisierte Gebiete gibt. Man kann sich auch fragen, ob gewisse Bewegungszustände nicht das Auftreten neuer Strukturen bei gewissen Konzentrationen hervorrufen können, sogar eine Heterogenität des Systems, das im Ruhezustand aus einer einzigen isotropen Phase besteht.

Die untersuchten Systeme

Es mußte vor allem das ganze Phasendiagramm von jedem der zwei Systeme Wasser-K_2CO_3-K-Laurat und Wasser-KCl-K-Laurat aufgestellt werden, um die Grenzen der isotropen Phase zu bestimmen.

Die Laurinsäure (Schmelzpunkt 42—43°) wurde aus sorgfältig gereinigtem Methylester hergestellt. Während der Bereitung der Mutterlösung des Kaliumlaurats wurde stets ein Überschuß von 5 % KOH in bezug auf die theoretische Menge hinzugefügt, um jedwede Hydrolysegefahr zu vermeiden. Das Wasser war zweimal destilliert und gekocht, um das gelöste CO_2 auszuscheiden.

Die Phasendiagramme sind mit Lösungen bekannter Zusammensetzung und unter Beobachtung der bestehenden Phase oder Phasen nach dem Erreichen des Gleichgewichts in einem Brutschrank von 23° aufgestellt worden. Die Existenzbereiche der verschiedenen Phasen, welche diese Arbeit beschreibt, sind in den Abb. 1 und 2 wiedergegeben. Das Aufstellen dieser Diagramme hat die Bestimmung des Gleichgewichts von mehr als 250 Systemen verschiedener Zusammensetzung im Falle des K_2CO_3 erfordert, und von mehr als 200 Systemen im Falle des KCl. Man erkennt sofort die große Ähnlichkeit dieser Diagramme mit denen, die McBain und seine Mitarbeiter (5) mit verschiedenen seifenhaltigen Systemen erhalten haben.

Meßmethoden

Wir haben die Viskosität in Abhängigkeit von der Konzentration der drei Bestandteile in dem ganzen isotropen Phasengebiet gemessen. Um festzustellen, ob die Veränderung der Eigenschaften von dem Geschwindigkeitsgradienten abhängt, haben wir Messungen bei einer ganzen Serie Geschwindigkeitsgradienten vorgenommen. Zur Herstellung der Figurendiagramme haben wir jedoch die geringen Werte des Gradienten (30 sec^{-1}) vorgezogen, so daß das System sich nahe dem Ruhezustand befindet. Bei denselben Systemen haben wir ebenfalls die Strömungsdoppelbrechung untersucht, indem wir insbesondere die Veränderungen des Auslöschwinkels in bezug auf die Veränderungen des Geschwindigkeitsgradienten und der Zusammensetzung bestimmten.

Die Systeme von kleiner Viskosität und diejenigen, für die eine Voruntersuchung mit dem Viskosimeter von Couette gezeigt hatte, daß die Strömung newtonisch ist, sind mit einem Ostwald-Viskosimeter vom Typus Baume untersucht worden. Dadurch ist eine größere Genauigkeit erzielt worden. Die viskoseren Systeme mit newtonischer oder nicht-newtonischer Strömungsart sind alle mit einem Couette-Apparat klassischen Modells mit rotierendem Außenzylinder untersucht worden.

Da manche Systeme starke Zähigkeit zeigten, mußten wir Torsionsdrähte bis zu 1 mm Durchmesser verwenden. Solche Drähte konnten nicht vollkommen gradlinig sein; deshalb haben wir eine kardanische Aufhängung zwischen das untere Ende des Drahts und den inneren Zylinder eingeschaltet und so die senkrechte Richtung sichergestellt. Das obere Ende des Drahtes war an einer Zahnstange mit dreieckigem Querschnitt befestigt, was das Ausführen senkrechter Bewegungen ermöglichte. Um die Zylinder genau zentrieren zu können, wurde diese Zahnstange auf einen waagerechten Träger aufgebaut, der mit einem verstellbaren Tisch fest verbunden ist (in der Art eines verstellbaren Mikroskoptisches); so wurde das Verschieben in einer waagerechten Ebene möglich. Für die beiden Apparate wurde die gewünschte Temperatur mit Hilfe eines Wasserthermostaten auf $\pm$ 0,1° genau geregelt.

Wir haben eines der Kapillarröhrchen mit Wasser geeicht mit Hilfe der Viskositätsangaben von Bingham und Jackson (6) und unter Beachtung der Korrektur für die kinetische Energie. Der Höchstfehler der Zeitmessung, bei den schnellsten Ausläufen, erreicht die Größenordnung von 0,7 %. Dieses Röhrchen hat uns für die Viskositätsmessungen bei den K_2CO_3-Lösungen gedient; die Lösungen wurden dann zur Eichung des Couette-Viskosimeters und der anderen Röhrchen verwendet.

Der mittlere Wert des Geschwindigkeitsgradienten entspricht folgender Formel:

$$G = \frac{\Omega\,(R_1^2 + R_2^2)}{R_2^2 - R_1^2},$$

wobei R_1 der Radius des inneren Zylinders,

R_2 der Radius des äußeren Zylinders und
Ω die Winkelgeschwindigkeit des Zylinders ist.

Die Apparatur, die für die Messung des Auslöschwinkels benutzt wurde, besitzt koaxiale Zylinder, wobei der innere Zylinder beweglich ist. Dieser ist bereits von einem der Autoren beschrieben worden (7). Der Auslöschwinkel wird definiert als der Winkel zwischen der Strömungsrichtung und der Achse eines Kristalles, die der fließenden Flüssigkeit vom Gesichtspunkt der Doppelbrechung äquivalent ist.

Ergebnisse der Viskositätsmessungen

Für jedes System bekannter Seifen- und Salzkonzentration wurde die scheinbare Viskosität im allgemeinen für acht verschiedene Werte des Gradienten zwischen 10 sec^{-1} und 200 sec^{-1} bestimmt. Auf diese Weise konnten wir die Kurven der Änderung der scheinbaren Viskosität in Abhängigkeit vom Gradienten bestimmen.

Bei den untersuchten Systemen variieren die scheinbaren Viskositäten in Abhängigkeit von den Konzentrationen im Verhältnis von 1 bis über 10 000. Es ist zweckmäßig, eine logarithmische Skala anzuwenden, um die Ergebnisse darzustellen. So ist es möglich, Kurven der scheinbaren Viskositätsveränderung für denselben Gradienten zu zeichnen, entweder in Abhängigkeit von der Salzkonzentration bei gleichbleibender Seifenkonzentration (Abb. 3 und 4) oder in Abhängigkeit von der Seifenkonzentration bei gleichbleibender Salzkonzentration (Abb. 5 und 6).

Mit Hilfe einer Serie solcher graphischen Darstellungen kann man dann die Zusammensetzung verschiedener Systeme bekannter Viskosität bestimmen (Schnittpunkt dieser Kurven mit einer Waagerechten, die durch den betreffenden gewählten Wert der Viskosität hindurchgeführt wird). Da die verschiedenen Systeme, die dieselbe Viskosität besitzen, auf diese Weise definiert wurden, kann man Familien von Kurven gleicher Viskosität in das Diagramm einzeichnen. Die Koordinaten dieses Diagrammes stellen die Salzkonzentration und die Konzentration an Kaliumlaurat dar (Abb. 7 und 8), so daß jeder Punkt des Diagrammes ein System einer gegebenen Zusammensetzung bezeichnet. Indem man die Punkte, die Lösungen gleicher Viskosität darstellen, miteinander verbindet, erhält

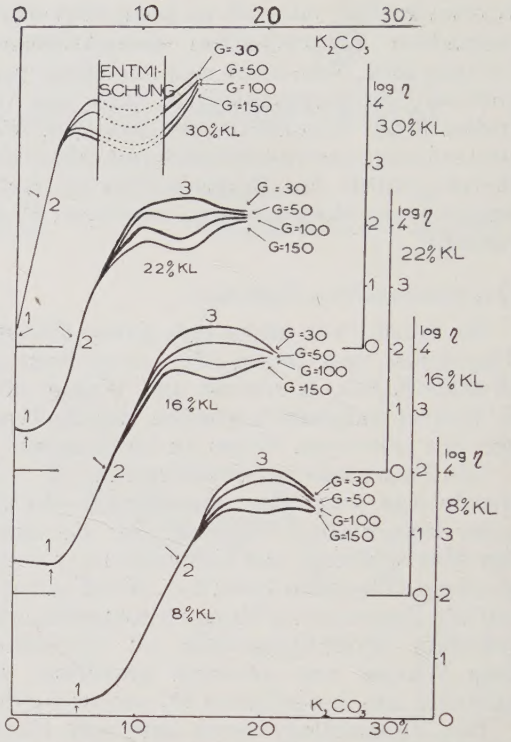


Abb. 3: log η gegen Konzentration von K_2CO_3 für verschiedene Konzentrationen von K-Laurat

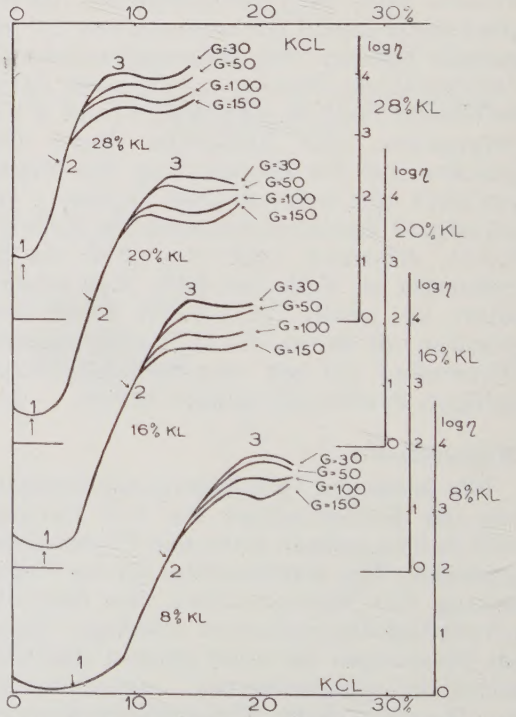


Abb. 4: log η gegen Konzentration von KCl für verschiedene Konzentrationen von K-Laurat

man geschlossene Kurven, ähnlich den Niveaudarstellungen auf einer Gene-

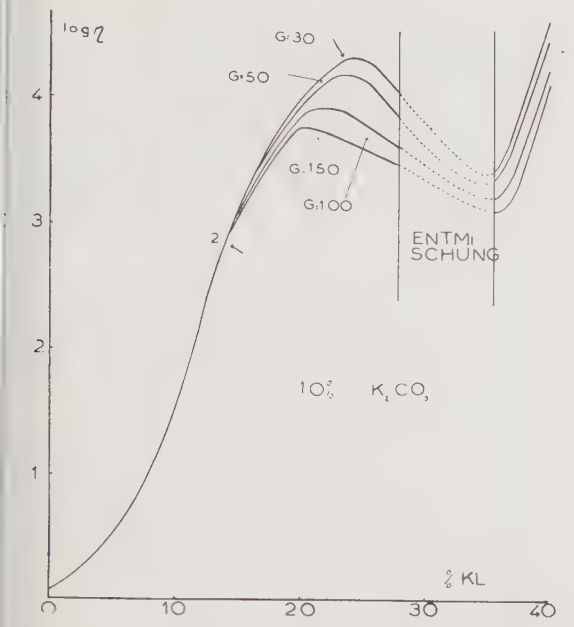


Abb. 5: log η als Funktion des K-Laurat-Gehaltes bei K_2CO_3

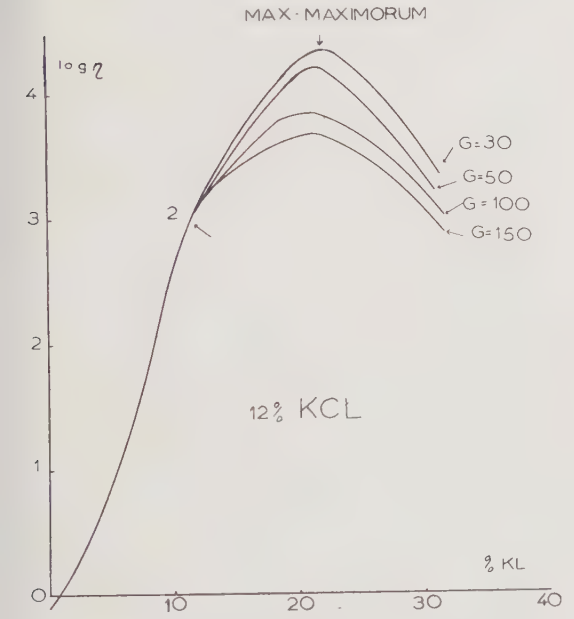


Abb. 6: log η als Funktion des K-Laurat-Gehaltes bei KCl

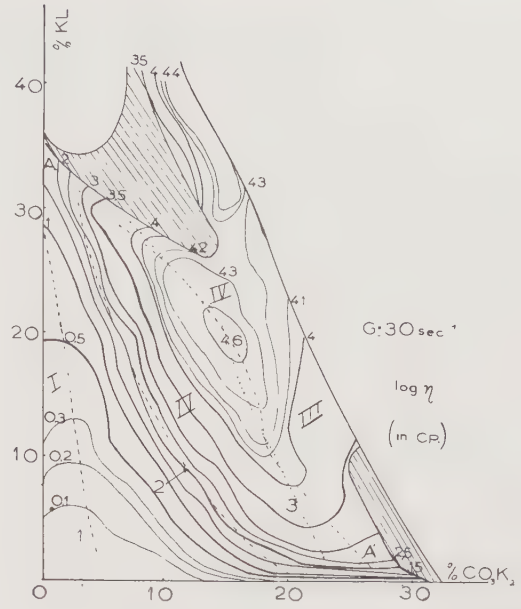


Abb. 7: Feld gleicher log η-Werte für das System mit K_2CO_3

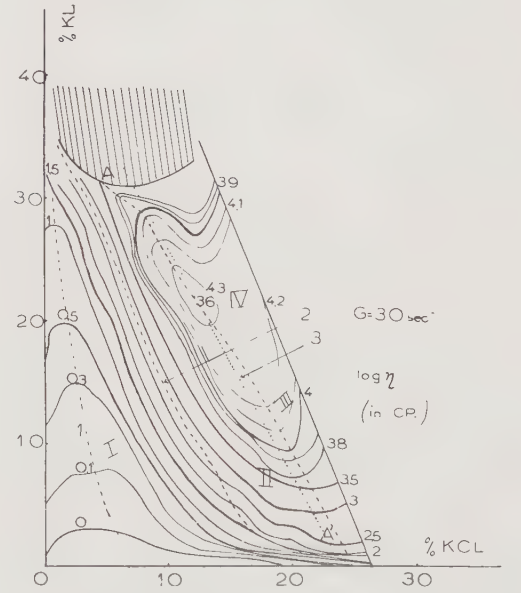


Abb. 8: Feld gleicher log η-Werte für das System mit KCl

ralstabskarte. Dieser Vorgang wird für eine ganze Reihe Viskositätswerte wiederholt und ergibt eine Kurvenfamilie. Diese Kurven gleicher Viskosität entsprechen dem Geschwindigkeitsgradienten 30 sec^{-1}.

Mit Ausnahme eines Mischungsgebietes, bei dem Thixotropie auftritt und auf welches wir zurückkommen werden, sind die gefundenen Werte der scheinbaren Viskosität für ein System gegebener Zusammensetzung bis auf 5% genau reproduzierbar. Wie man sieht, sind die Kurven gleicher Viskosität für Werte der Viskositätslogarithmen aufgestellt, die um einige Zehnteleinheiten verschieden sind. Der Übergang von einer Kurve zur anderen stellt deshalb eine beträchtliche Änderung der Viskosität dar.

Bevor wir auf die Einzelheiten der Eigenschaften der verschiedenen Zonen, die wir

in der isotropen Phase gezeigt haben, eingehen, wollen wir die Variationen des rheologischen Verhaltens näher betrachten, Variationen, wie man sie antrifft, wenn man sich im Diagramme horizontal oder vertikal bewegt. Mit anderen Worten bedeutet dies die Bestimmung der Veränderungen der scheinbaren Viskosität bei gleichbleibender Seifenkonzentration und verschiedener Salzkonzentration im ersten Fall (Abb. 3 und 4) und bei gleichbleibender Salzkonzentration und wechselnder Seifenkonzentration im zweiten Falle (Abb. 5 und 6).

Variation des rheologischen Verhaltens in Abhängigkeit der Salz- und Lauratkonzentration

Auf der Abb. 3 wurden die Kurven, die sich auf die scheinbaren Viskositätsschwankungen in Abhängigkeit zur K_2CO_3-Konzentration für verschiedene gegebene Kaliumlauratkonzentrationen beziehen, zusammengefaßt. Diese Kurven wurden für folgende Geschwindigkeitsgradienten aufgestellt: 30, 50, 100 und 150 sec^{-1}. Es können verschiedene Teile auf diese Kurven unterschieden werden. Anfangs, bei den schwächsten Salzkonzentrationen bis zum Punkt 2 ist die Viskosität unabhängig vom Geschwindigkeitsgradienten. Für die höheren Konzentrationen variiert die scheinbare Viskosität mit dem Geschwindigkeitsgradienten, wodurch angezeigt wird, daß die Strömungsart aufhört, newtonisch zu sein.

Im Kurvenbereich, der sich auf die newtonische Strömung bezieht, stellt man fest, daß die Viskosität zu sinken beginnt, sobald die Salzmenge ansteigt, dann ein mehr oder minder betontes Minimum (Punkt 1) erreicht und in der Folge schnell bis zum Punkt 2 aufsteigt.

Im Kurvenbereich, der der nicht-newtonischen Strömung entspricht, bemerkt man, daß nicht nur die Werte η (c) der scheinbaren Viskosität als Funktion der Salzkonzentration vom Geschwindigkeitsgradienten, sondern daß auch die Form der Kurve η (c) davon abhängt. Für schwache Gradienten geht die Kurve η (c) durch ein Maximum im Punkt 3, während für höhere Gradienten dieses Maximum durch ein Minimum, das bei derselben Konzentration im Punkt 3 erscheint, ersetzt wird. In diesem Falle geht dem Minimum ein schwach betontes Maximum voraus. Wenn man sich erinnert, daß auf diesen Kurven die Viskositäten im logarithmischen Maßstab dargestellt sind, so wird man sich der Breite dieser Viskositätsschwankungen bewußt.

Das Auftreten eines Minimums anstatt eines Maximums im Punkt 3 ereignet sich für einen um so schwächeren Geschwindigkeitsgradienten, je höher die Kaliumlauratkonzentration ist. So tritt das Minimum für einen Gradienten von 50 sec^{-1} bei 22 % Laurat und für einen Gradienten von 30 sec^{-1} bei 24 % Laurat auf. Wenn man die Kurve η (c), die sich auf 30 % Kaliumlaurat bezieht, betrachtet, so kann diesem Minimum, das bei Überschreiten eines gewissen Wertes der Rotationsgeschwindigkeit auftritt, eine Bedeutung unterlegt werden. Tatsächlich ereignet sich für diese hohe Lauratkonzentration eine Entmischung in zwei Phasen, von denen die eine isotrop, die andere anisotrop ist, zwischen 6,5 % und 12 % K_2CO_3, wie aus Abb. 1 ersichtlich ist.

Die Kurve für 30 % Laurat ist aber derart, daß sie, wenn man in der Entmischungszone interpolieren wollte, nur durch ein Minimum gehen könnte, wie das in der punktierten Linie angezeigt ist. Die Ähnlichkeit der Kurven führt daher zur Meinung, daß für schwächere Lauratkonzentrationen, bei denen es im Ruhezustand nicht zur Entmischung kommt, die Bewegung ein transitorisches Auftreten einer zweiten Phase, die auf Kosten der ursprünglichen einzigen Phase geschieht, erzeugt. Man versteht auch, daß diese transitorische Entmischung um so leichter (d.h. bei um so schwächeren Geschwindigkeitsgradienten) erzeugt wird, je mehr sich die Konzentration des Systems jener Konzentration annähert, in der normalerweise im Ruhezustand eine Entmischung stattfindet. Wir werden auf diesen Begriff des Zustandswechsels, der durch die Strömung erzeugt wird, noch in der allgemeinen Diskussion zurückkommen, nachdem wir noch andere Phänomene, die diesen Standpunkt zu unterstützen suchen, beschrieben haben.

Beim Vergleich der in der Abb. 3 gruppierten Kurven stellt man fest, daß die charakteristischen Veränderungen, die durch die Punkte 1, 2 und 3 dargestellt sind, bei um so größeren K_2CO_3-Konzentrationen auftreten, je geringer die Lauratkonzentration ist.

Daher bestehen für jede Lauratkonzentration besondere K_2CO_3-Konzentrationen, für die Veränderungen der rheologischen Eigenschaften auftreten, die den Punkten

1, 2 und 3 der vorhergehenden Kurven entsprechen. Wenn man auf das Diagramm der Phasen der Abb. 1 die entsprechenden Punkte dieser besonderen Zusammensetzungen von Laurat und K_2CO_3 aufträgt und sie miteinander verbindet, so kann man Kurven, die die Gebiete der verschiedenen rheologischen Eigenschaften im Bereiche des Vorhandenseins der isotropen Phase abgrenzen, einzeichnen.

Dieselben allgemeinen Feststellungen können auch getroffen werden, wenn das Salz KCl ist (siehe Abb. 4). Auf gleichförmigen Kurven erscheinen dieselben Punkte 1, 2 und 3 und erlauben die Abgrenzung von Gebieten mit verschiedenem Verhalten auf dem Phasendiagramm des Systems Laurat-KCl-Wasser (Abb. 2). Man stellt fest, daß für dieselbe Lauratkonzentration die Salzkonzentrationen, bei denen man entweder ein Viskositätsminimum (Punkt 1) oder das Ende newtonischer Strömungsart (Punkt 2) oder das scheinbare Viskositätsmaximum (Punkt 3) feststellt, für KCl und K_2CO_3 ungefähr gleich sind. Die entsprechenden Werte der scheinbaren Viskosität — zumindest für die Punkte 2 und 3 — sind ungefähr gleich. Für den Punkt 1 sind die Viskositätswerte nur von gleicher Größenordnung und bei KCl stets kleiner als bei K_2CO_3.

Wir bemerken, daß die Gleichheit der KCl- und K_2CO_3-Konzentrationen um 10 % herum den K^+-Ionenkonzentrationen entsprechen. Es wäre daher möglich, daß der bestimmende Faktor die Kationkonzentration darstellt. Wenn man die Totalkonzentration an K^+-Ionen, die sowohl aus dem Salz (K_2CO_3 oder KCl), als auch aus der Seife des Systems stammen, berechnet, so stellt man fest, daß der charakteristische Punkt 1 für eine ziemlich konstante Gesamtkonzentration an K^+-Ionen auftritt, wie immer auch die Seifenkonzentration ist. Dasselbe gilt nicht nur für die Punkte 2 und 3, sondern auch für die Punkte, die die isotrope Phase rechts vom Phasendiagramm (Abb. 1 und 2) abgrenzen und die der äußersten Mischbarkeit der Konstituenten entsprechen.

Man versteht daher, daß die verschiedenen Veränderungen des rheologischen Verhaltens und der Mischbarkeit bei um so niedrigeren Salzkonzentrationen stattfinden, je höher die Seifenkonzentration ist. Diese Konstanz der K^+-Ionenkonzentration entlang der Linien der Strömungsartveränderungen ist natürlich nur approximativ. Wir wollen noch bemerken, daß sie besser erkennbar wird, wenn man die K^+-Ionenkonzentration im Verhältnis zum Wasser des Systems als zur Gesamtheit der drei Konstituenten ins Auge faßt. Diese charakteristischen K^+-Ionenkonzentrationen im Wasser sind etwa 6 % für den Punkt 1, 10 % für den Punkt 2, 17 % für den Punkt 3 und 26 % für die Grenze.

Wenn man jetzt die Veränderungen der scheinbaren Viskosität in Abhängigkeit von der Lauratkonzentration betrachtet, erhält man die Kurven der Abb. 5 und 6. Man bemerkt, daß ihre Gesamtform an die der vorherigen Kurven erinnert (Abb. 3 und 4), ohne jedoch ein Minimum in ihrem unteren Teil zu zeigen. Durch die Kurven der Abb. 3 bis 6, sowie durch die Niveaukurven der Diagramme der Abb. 7 und 8 kann man sich die Form der Fläche, die die Veränderungen der scheinbaren Viskosität in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Systeme wiedergibt, vorstellen. Man stellt fest, daß diese repräsentative Fläche aus einer Fläche besteht, die sich längs der rechten Phasengrenze erstreckt und die ziemlich steil auf der Seite der kleinen Konzentrationen abfällt. Diese Fläche ist nicht waagerecht und ist eher einem flachen Hügel ähnlich, mit einem Gipfel, der in dem einen System bei 20 % Laurat und 15 % K_2CO_3 liegt, und in dem andern bei 22 % Laurat und 12 % KCl.

Man sieht, daß die Linie AA', an welcher die höchsten Punkte dieser Fläche liegen, sehr nahe dem geometrischen Orte der Punkte 3 liegt (Maximum der Viskositätskurven bei konstanter Seifenkonzentration). Was den Ort der Punkte 2 (Anfang des nicht-newtonischen Fließens) anbelangt, liegt er an dem steilen Abfall links der Ebene. Im linken Teil des Diagramms, in dem das Fließen newtonisch ist, zeigen die Niveaulinien ein von oben nach unten gerichtetes Tal. Es muß bemerkt werden, daß der Ort der Punkte 1 (kleinste Viskosität bei konstanter Seifenkonzentration) nicht notwendigerweise mit der Talbodenlinie zusammenfällt.

Merkmale der verschiedenen Gebiete

Die Übersicht der Diagramme der Abb. 7 und 8, durch den geometrischen Ort der Punkte 2 und die soeben festgesetzte Linie AA' ergänzt, zeigt sehr deutlich das Vorhandensein verschiedener Gebiete. In dem Gebiet I unterliegen die Systeme einem newtonischen Fließgesetz. Im Gebiet II,

das sich von der „Fließgesetzänderungslinie" 2 zur Linie AA' (Streckungslinie aller Kurven) ausdehnt, sind die Systeme nicht mehr newtonisch, und die scheinbare Viskosität (für ein gegebenes Gefälle) ist um so größer, je mehr man sich der Linie AA' nähert. Dieser Linie AA' entlang sowie in dem Gebiet IV, das innerhalb der Niveaukurven liegt, sind die Systeme thixotrop. In dem Gebiet III vermindert sich die scheinbare Viskosität, und die Thixotropie setzt allmählich aus, wenn man sich von der Linie AA' entfernt.

Das Gebiet IV entspricht dem höchsten Teil der Fläche, die wir vorher beschrieben haben. Bemerkenswert ist, daß in der Mitte dieses Gebietes (Gipfel der Fläche) das System eine Gelkonsistenz aufweist. Dieses Gebiet zeigt folgende interessante Merkmale:

1. Man beobachtet die bemerkenswerte Erscheinung, mit der sich Weißenberg besonders beschäftigt hat (8). Durch die Rotation steigt die Flüssigkeit am inneren Zylinder auf.

2. Gleichzeitig bemerkt man ein Opakwerden der vorher durchsichtigen Lösung. Diese letztere Erscheinung verschwindet nach einer mehr oder weniger langen Ruhezeit (etliche Minuten bis mehrere Stunden).

3. Wir haben gesehen, daß alle Systeme des Gebietes IV thixotrop sind. Von einem gewissen Geschwindigkeitsgefälle ab wird die scheinbare Viskosität dazu noch dem Geschwindigkeitsgefälle umgekehrt proportional. Das heißt, daß von diesem Geschwindigkeitsgefälle an die dem unbeweglichen Zylinder übertragene Kraft einen maximalen Wert erreicht und von der Rotationsgeschwindigkeit unabhängig wird. Man stellt fest, daß für alle Systeme des Gebietes IV diese maximale Kraft praktisch dieselbe ist. Was sich von einem Punkte zum andern verändern kann, ist der Grenzwert des Gefälles, von dem aus die Kraft konstant wird. Diese Erscheinung ist dieselbe wie die von Goodeve im Falle der thixotropen Systeme studierte, deren Eigenschaften der Autor erklärt, indem er sich auf die Heterogenität im molekularen Maßstabe bezieht (9).

Im gegenwärtigen Falle kann man denken, daß durch das Fließen eine Struktur der Lösung zerstört oder gestört wird, die spontan nach dem Wiederaufbau strebt. Die Störung oder Zerstörung wäre um so größer, je größer das Geschwindigkeitsgefälle ist. So würde alles geschehen, als ob die Geschwindigkeitszunahme das Gleichgewicht zwischen dem Zerstörungs- und dem Wiederaufbauprozeß verschieben würde. Man könnte auch die Hypothese aufstellen, daß die Bewegung im System eine Phasentrennung im mikroskopischen Maßstabe erwirkt, so daß die Abnahme von der Viskosität der nicht-newtonischen Phase in Abhängigkeit vom Geschwindigkeitsgefälle verstärkt sein würde durch die Erscheinung einer immer größer werdenden kondensierten Phase, die nicht an dem Schervorgange teilnimmt. Man hätte so einen mit dem sogenannten „plug effect" vergleichbaren Mechanismus. Nun haben wir gesehen, daß im Gebiet IV die Analysen der Kurven der Viskositätsänderungen in Abhängigkeit von der Salzkonzentration (bei konstanter Seifenkonzentration) an eine durch Fließen erzeugte Entmischung erinnerten. Außerdem haben wir eben gesagt, daß im Gebiet IV das Fließen mit dem Verlust an Durchsichtigkeit der Lösungen und deren Opakwerden verbunden ist. Diese äußeren Veränderungen stützen beträchtlich die Hypothese einer durch die Bewegung hervorgerufenen Phasenveränderung.

Man muß jedoch bemerken, daß, wenn die eben angedeuteten Mechanismen in einem gewissen Maße die Unabhängigkeit der Viskositätskraft von dem Geschwindigkeitsgefälle erklären können, sie jedoch nicht erklären, weshalb diese Kraft praktisch für alle Punkte des Gebietes IV dieselbe ist.

Die Kurven von gleicher scheinbarer Viskosität, die auf den Abb. 7 und 8 eingezeichnet sind, beziehen sich auf das Geschwindigkeitsgefälle von 30 sec^{-1}. Es ist selbstverständlich, daß in den anderen Gebieten als dem Gebiet I (newtonisches Fließen) diese Kurven vom gewählten Gefälle abhängig sind, jedoch ihre allgemeine Form dieselbe bleibt. Dazu kommt noch, daß die Grenzen der verschiedenen Gebiete des Diagramms praktisch unabhängig vom Geschwindigkeitsgefälle sind. Diese Gebiete sind so, in erster Annäherung, nur durch die Zusammensetzung der Systeme gekennzeichnet und sind vom Bewegungszustand unabhängig.

Ergebnisse der optischen Messungen

Für alle untersuchten Systeme wurde der Auslöschungswinkel χ als eine Funktion des Geschwindigkeitsgradienten G gemessen. Auf diese Weise wurden Kurven χ (G) für

verschiedene Salzkonzentrationen bei konstantem Gehalt an Laurat konstruiert. Man erhält so Kurven wie die in Abb. 9 und 10, welche zwei bestimmten konstantgehaltenen Konzentrationen an Laurat und verschiedenen Konzentrationen an KCl und K_2CO_3 entsprechen. Man sieht, daß die Form der Kurven vom Salzgehalt abhängt. Im Falle der Abb. 9 (16 % Laurat) z.B. zeigt die Art des Wechsels des Auslöschungswinkels als Funktion des Geschwindigkeitsgradienten bis zu 10 % KCl an, daß Systeme vorliegen, die sich immer mehr unter dem Einfluß der immer schnelleren Strömung ausrichten. Ab 12 % KCl aber wechselt dieses Verhalten von einem gewissen Wert des Geschwindigkeitsgradienten ab, welcher von der Salzkonzentration abhängt. So ist für 12 % KCl der Auslöschungswinkel ein Minimum für einen Wert von annähernd 90 sec^{-1}, während sich aber das Minimum für einen Gehalt von 14 % KCl bei $G = 25$ und schließlich für 18 % KCl gegen $G = 12$ einstellt. Gleichzeitig mit der Verschiebung des Minimums in Richtung der kleinen Gradienten steigt

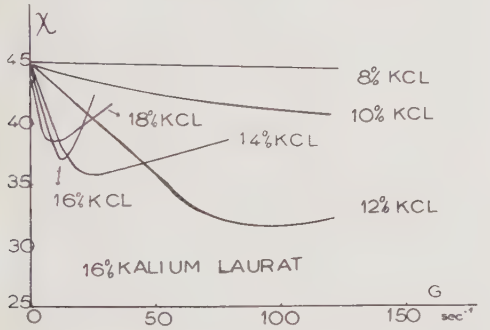


Abb. 9: Auslöschwinkel als Funktion des Geschwindigkeitsgradienten

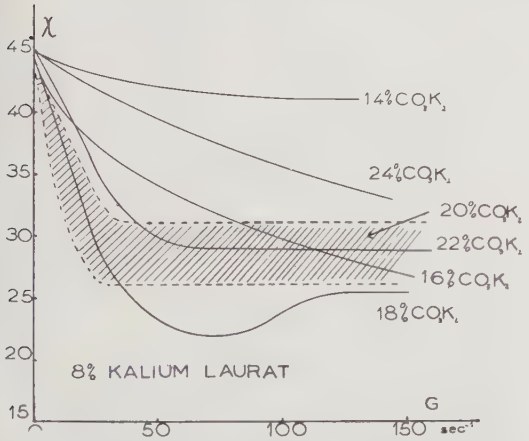


Abb. 10: Wie Abb. 9, aber für das System mit K_2CO_3

sein Wert, sobald die Salzkonzentration ansteigt, so daß auf diese Weise das Minimum des Auslöschungswinkels von 31,5° auf 38,5° ansteigt, sobald die Konzentration von KCl von 12 % auf 18 % vergrößert wird. Diese Eigenheiten könnten sich erklären, wenn man annimmt, daß in diesen Systemen die Struktur der Lösung zerstört wird, wenn der Gradient zu sehr ansteigt. Diese Zerstörung vollzieht sich bei um so kleineren Strömungsgeschwindigkeiten, je größer der Salzgehalt der Lösung ist. Das bedingt aber nicht notwendigerweise, daß die Zerbrechlichkeit des Systems mit dem Salzgehalt ansteigt. Man hat in der Tat festgestellt, daß in gewissen Gebieten die scheinbare Viskosität sehr stark mit der Salzkonzentration ansteigt. Dadurch können die Scherkräfte, welche die Störung der Struktur der Lösungen mit höherem Salzgehalt verursachen, größer sein, obwohl der entsprechende Geschwindigkeitsgradient kleiner ist. Man sieht am Beispiel der Abb. 10 (8 % Laurat), daß die Kurven nach den Störungen, von denen wir gesprochen haben (18 bis 20 % K_2CO_3), für höhere K_2CO_3-Konzentrationen wieder normal werden und daß sie wieder dieselbe Form annehmen wie für Konzentrationen unterhalb von 18 %.

Es ist nun sehr interessant, die Beziehungen zu erforschen, die zwischen dem verschiedenen Verhalten in bezug auf Doppelbrechung und den verschiedenen Konzentrationsgebieten an Salz und Laurat im Phasendiagramm bestehen können. Man kann feststellen, daß sowohl für das System Laurat-KCl-Wasser, als auch für das System Laurat-K_2CO_3-Wasser im Phasendiagramm Gebiete erscheinen, deren optische Eigenschaften sich in der gleichen Weise unterscheiden wie ihr Verhalten in Bezug auf Viskosität. Überdies sieht man, daß die durch die Viskositätsuntersuchungen unterschiedenen Gebiete mit denen durch die optischen Studien definierten übereinstimmen.

Im Gebiet I, in dem das Strömungsverhalten newtonisch ist, bemerkt man selbst bei Rotationsgeschwindigkeiten, die einem Gradienten von 400 sec^{-1} entsprechen, keine Doppelbrechung. Im Gebiet II, in dem die Strömung nicht mehr newtonisch ist, ist eine Strömungsdoppelbrechung zu beobachten, und der Auslöschungswinkel verkleinert sich, wenn man sich der Linie AA' nähert, sobald der Geschwindigkeitsgradient genügend schwach ist. Im Gebiet III

beobachtet man im Gegenteil unter derselben Bedingung eines schwachen Gradienten ein Ansteigen des Auslöschungswinkels, sobald man sich von der Linie AA' entfernt. In diesen zwei Gebieten (II und III) erscheinen, wenn der Gradient hoch genug ist, in der Variation des Auslöschungswinkels die Störungen, die wir weiter oben an Hand der beiden Beispiele Abb. 9 und 10 erwähnt haben. Man kann auf diese Weise für schwache Geschwindigkeitsgradienten im Diagramm Kurven einzeichnen, die einem gleichen Auslöschungswinkel entsprechen, genau nach der gleichen Art, nach der man die Kurven gleicher scheinbarer Viskosität bestimmt hatte. Man stellt fest, daß im Gebiet II diese Kurven gleichen Auslöschungswinkels sich ungefähr parallel zur Linie AA' erstrecken und an die Form der Linien gleicher Viskosität erinnern. Im Gebiet IV und längs der Linie AA' ist der Auslöschungswinkel sehr schlecht definiert und selbst in manchen Fällen unmeßbar, wenn der Geschwindigkeitsgradient einen gewissen (oft sehr geringen) Wert übersteigt. Genauer gesagt, oberhalb eines bestimmten Geschwindigkeitsgradienten wird der Auslöschungswinkel immer schlechter meßbar, während bei geringem Geschwindigkeitsgradienten der Auslöschwinkel ziemlich scharf und die Doppelbrechungswerte oft sehr hoch sind. Dieser Mangel an Schärfe ist bedingt durch die Tatsache, daß optisch gesehen das Fließen nicht mehr laminar ist. Man kann sogar annehmen, daß es im hydrodynamischen Sinne gestört ist. In der Tat weist das durchgehende Licht sehr schnell aufeinanderfolgend verschiedene Interferenzfarben auf, die noch dazu im Feld von einem Punkt zum andern verschieden sind. Längs AA' und in dem Gebiet IV wird außerdem die Lösung unter dem Einfluß des Fließens von einem gewissen Geschwindigkeitsgradienten ab, der von der Zusammensetzung des Systems abhängt, trüb. Diese Trübung kann mehr oder minder rasch verschwinden, wenn die Lösung wieder in Ruhe gehalten wird. Allgemein gesprochen hält diese Trübung nach Aufhören des Fließens um so länger an, je näher man dem Zentrum des Gebietes IV ist. Desgleichen tritt die Trübung für einen um so kleineren Geschwindigkeitsgradienten auf, je näher man dem Zentrum desselben Gebietes ist. Für manche Lösungen tritt die Trübung z.B. bei einem Gradienten von 5 sec^{-1} auf. Vom Standpunkt der Optik und der Viskosität deutet alles darauf hin, daß man es in diesem Gebiet mit einem Gemisch von zwei Phasen zu tun hat, von denen sich, auf Grund der Bewegung, eine auf Kosten der anderen bildet. Der Auslöschungswinkel ist nicht definiert und meßbar, wenn man sich nicht Geschwindigkeitsgradienten bedient, die wesentlich unter dem Gradientenwert liegen, bei dem die Trübung erscheint, bzw. dem Gradienten, bei dem die optischen Störungen auftreten.

Man kann sich fragen, in welchem Maße die Definition der verschiedenen Gebiete auf den Diagrammen vom Wert des Geschwindigkeitsgradienten abhängt, den man anwendet. Die verschiedenen Gebiete behalten nicht nur ihre relativen Lagen, sondern es verschieben sich mit dem Geschwindigkeitsgradienten im allgemeinen ihre Grenzen nur sehr wenig. Wir haben festgestellt, daß sich die Grenzen im Höchstfalle um einige Konzentrationsprozente verschieben, sobald der Geschwindigkeitsgradient von 5 sec^{-1} auf 150 sec^{-1} ansteigt.

Obwohl die optischen Untersuchungen sich nur auf die Messung des Auslöschungswinkels bezogen, haben wir den Sinn der Doppelbrechung bestimmt und festgestellt, daß er unabhängig vom Konzentrationsgebiet, in dem Strömungsdoppelbrechung auftritt, immer negativ ist.

Schlußfolgerung

Wir können sagen, daß diese doppelte Untersuchung uns gestattet hat, im Inneren des Gebietes der isotropen Phase Gebiete von Seifen- und Salzkonzentration festzustellen, bei welchen die mechanischen und optischen Eigenschaften der Lösung verschieden sind. Diese Veränderungen der Eigenschaften können auf zwei Arten interpretiert werden, die sich übrigens gegenseitig nicht ausschalten.

Erstens: Man kann annehmen, daß die Übergänge eines Gebietes in das andere, in der isotropen Phase, Veränderungen höherer Ordnung entsprechen, gemäß der Definition von Ehrenfest (10) (oder wie man manchmal sagt: homogene Phasenänderungen). Diese Phasenänderungen höherer Ordnung würden sogar im Ruhezustand auftreten, aber sie werden erst bei ziemlich plötzlichen Variationen der Eigenschaften, wie zum Beispiel der Viskosität, sichtbar.

Zweitens: Es könnte die Bewegung selbst sein, die durch Orientierung diese Übergänge hervorriefe und als Extremfall zu

heterogenen Phasenveränderungen führen könnte (transitorische Entmischung in zwei Phasen, wie dies in dem Gebiet IV auftrat). Selbst wenn wir diese zweite Schlußfolgerung akzeptieren, sind wir gezwungen anzuerkennen, daß die Bewegung Veränderungen hervorruft, die verschieden sind je nach dem Ort im isotropen Phasengebiet, und daß folglich die Feinstruktur der Lösungen in diesen verschiedenen Gebieten sich differenzieren und sich unter dem Einfluß der Bewegung verschieden verhalten.

So findet man bei der Erforschung dieser kolloiden Lösungen neben den gewöhnlichen Phasengleichgewichten, von denen wir eingangs sprachen, Phänomene innerhalb einer besonderen makroskopischen Phase, die an gewisse Verhaltungseigenheiten erinnern, welche im Verlaufe der Deformation bei hochpolymeren Substanzen im plastischen Zustande beobachtet wurden.

Zusammenfassung

Es wurden die rheologischen und optischen Eigenschaften von Systemen: Wasser/Seife/Salz im Existenzbereich der isotropen Phase studiert.

Die Viskositätsmessungen wurden mit einem Couette- und einem Kapillarviskosimeter durchgeführt. Zur Messung des Auslöschwinke's diente eine Doppelbrechungsmeßanordnung mit rotierendem Innenzylinder.

Viskositätsmessungen wie Bestimmungen des Auslöschwinkels legen die Annahme der Existenz von vier verschiedenen Regionen innerhalb des Bereichs der isotropen Phase nahe, mit unterschiedlichen Verhalten und ziemlich gut definierten Grenzen. Diese Grenzen könnten Phasenumwandlungen höherer Ordnung im Inneren des Existenzbereiches der ruhenden isotropen Phase entsprechen.

Résumé

On a étudié les propriétés rhéologiques et optiques des systèmes eau-savon-sel dans le domaine d'existence de la phase isotrope. Les mesures de viscosité ont été faites avec un appareil du type Couette et un viscosimètre à écoulement. Les mesures d'angle d'extinction ont été effectuées avec un appareil à biréfringence d'écoulement à cylindre intérieur mobile. Les mesures de la viscosité comme celles de l'angle d'extinction mettent en évidence l'existence, dans le domaine de la phase isotrope, de quatre régions à comportements différents limitées par des frontières assez bien définies. Ces frontières pourraient correspondre à des transitions d'ordres supérieurs à l'intérieur d'une même phase isotrope au repos.

Literatur

1) Dervichian, D. G., Kolloid-Z. **115**, 76 (1949). Research **2**, 210 (1949).

2) McBain, J. W. und A. J. Burnett, J. Chem. Soc. **121**, 1320 (1922); McBain, J. W., R. D. Vold und M. J. Vold, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 1866 (1938).

3) Dervichian, D. G., Trans. Faraday Soc. **42 B**, 180 (1946); Dervichian, D. G. u. Van den Berg, Bull. Soc. Chim. Biol. **30**, 559 (1948).; Dervichian, D. G. und C. Magnant, Rec. Trav. Chim. P. B. **71**, 80 (1952).

4) Dobry, A., J. Chim. Phys. **35**, 387 (1938); Dobry, A., Bull. Soc. Chim. Biol. **22**, 75 (1940).

5) McBain, J. W., und W. W. Lee, Ind. Eng. Chem. **35**, 917 (1943).

6) Bingham, E. O. und R. F. Jackson, **1917**; nach Merrington, **1949**, Seite 134.

7) Joly, M., Kolloid-Z. **115**, 83 (1949).

8) Weißenberg, K., Nature **159**, 310 (1947).

9) Goodeve, C. F., Trans. Faraday Soc. **35**, 342 (1939).

10) Ehrenfest, P., Proc. K. Akad. **36**, 115 (1933).

Diskussion

F. H. Müller (Marburg/L.). Die Aufteilung in Zustandsgebiete mit entsprechender Zustandsumwandlung bei Vorliegen verschieden großer mechanischer Beanspruchung halte ich für außerordentlich interessant. Es ist jedoch etwas gefährlich, hierbei den Begriff der Phase zu gebrauchen. Letzteren bezieht man meines Wissens nur auf Gleichgewichtsphänomene, während es sich hier um Ungleichgewichtszustände handelt. Wo. Ostwald hat hierfür den Begriff der Stasen und Metastasen vorgeschlagen (Kolloid-Z. **100**, 1, 1942).

Weiter möchte ich an eine Arbeit von W. Kuhn, vorgetragen in Freiburg 1951 zum erweiterten Makromolekularen Kolloquium, erinnern, bei der ebenfalls Zustandsänderungen durch ein Strömungsgefälle zur Diskussion standen. Es handelte sich um ein in Ruhe entmischtes hochpolymeres Lösungssystem, dessen Entmischung im Strömungsgefälle rückgängig gemacht werden kann. Zweifellos gibt es im Bereich der Kolloide viele derartige interessante Erscheinungen, die man auf dieser Art analysieren sollte. Wir haben ähnliche Betrachtungsweisen im Falle der Kaltverstreckung angewendet, wobei dieser Fall durch die Tatsache, daß für den Übergang außerdem eine Hemmung vorliegt, weiter kompliziert wird.

Wiegel. Ist versucht worden, ob die optischen Veränderungen z. B. die Trübung, durch mechanische Beanspruchung im Gebiet IV auch durch Einwirkung von Ultraschall auftritt?

H. Erbring (Köln). Ich möchte den Vortragenden fragen, ob die Konzentrationsbereiche der Phasenübergänge abhängig sind von der Alkalität der Lösungssysteme; ob also beispielsweise Unterschiede auftreten, je nachdem ob KCl oder K_2CO_3 als Elektrolyt verwendet werden?

P. Ekwall (Åbo). Der Vortrag von Herrn Dervichian hat mich ganz besonders interessiert, weil ich selbst nach Zeichen von Konzentrationsgrenzen in den Seifenlösungen gesucht habe, und zwar mit ganz anderen Methoden und in viel verdünnteren Lösungen als diejenigen, die Herr Dervichian verwandt hat. Nun möchte ich gern wissen, ob Herr Dervichian und seine Mitarbeiter auch Oleatlösungen untersucht haben, und wenn es der Fall ist, bis zu welchen Konzentrationen herab sie ihre Untersuchungen ausgedehnt haben. Ich werde nämlich in meinem Vortrag heute einige Beispiele über Konzentrationsgrenzen in Oleatlösungen ausführen. Möglicherweise könnten die beiden Versuchsreihen aneinander verknüpft werden.

E. Matijević (Zagreb). Ich möchte wissen, ob man isotrope Gebiete finden kann, wenn statt KCl mit $BaCl_2$ oder $LaCl_3$ Metallseifen gebildet werden? Weiterhin, wie gestalten sich die Zustandsdiagramme, wenn K_2SO_4 und K_3PO_4 angewendet werden?

Schober (Hannover). Die größere Entfernung der Kurven gleicher Viskosität in der Nähe des Inhomogenitätsbereichs in konzentrierten K_2CO_3 Lösungen deutet auf eine hydrotrope Wirkung dieser konzentrierten Lösungen gegenüber den submikroskopischen K-Laurat-Teilchen.

W. Meskat (Leverkusen). Der Begriff Phase bzw. Phasenänderung ist, wie auch von Herrn Prof. F. H. Müller bereits erwähnt, für die beobachteten Erscheinungen nach meiner Auffassung nicht anwendbar.

Ich möchte fragen, wie ändert sich das Schaubild mit dem angewandten Geschwindigkeitsgefälle?

Es muß dort einen Grenzgeschwindigkeitsgradienten geben? Wie sieht das Diagramm aus, wenn man von dem Schichtliniendiagramm zu einem räumlichen Diagramm übergeht und als dritte Koordinate das Geschwindigkeitsgefälle aufträgt. Wie ändert sich das räumliche Diagramm, wenn man verschiedene Elektrolyte wählt? Für zwei Elektrolytzusätze Kaliumchlorid und Karbonat sind die Versuche durchgeführt worden, so daß für diese beiden Fälle das räumliche Diagramm gezeichnet werden könnte. Außerdem hängt sicherlich die Verschiebung des Kurvenverlaufes mit dem Geschwindigkeitsgradienten auch von der absoluten Höhe der scheinbaren Viskosität ab. (Von Bedeutung bei den plastischen Körpern).

Schlußwort: Dervichian

Zu F.H.Müller: Wir sind völlig damit einverstanden, daß man eher von einer durch Bewegung hervorgerufenen Zustandsumwandlung als von einer Phasenumwandlung sprechen sollte, da man eben nur bei Gleichgewichtsphänomenen an Phasen denken darf. Doch möchte ich Sie auf unsere Unterscheidung zwischen zwei in unserer Arbeit angegebenen Punkten aufmerksam machen:

1. Zunächst handelt es sich um die durch Bewegung hervorgerufene Zustandsumwandlung, die ja ausdrücklich eine Umwandlung eines vorläufigen Zustandes darstellt.

2. Da aber die Lage der Linie, an deren Seite entlang diese vorläufige Umwandlung stattfindet, von der Bewegungsgeschwindigkeit grosso modo unabhängig ist, kann man annehmen, daß, bei Ruhezustand, sich dieser Linie entlang eine im Sinne von Ehrenfest Umwandlung von höherer Ordnung vollzieht. D. h. daß, beim Überschreiten dieser Linie, die Ableitungen der thermodynamischen Funktionen eine Unterbrechung aufweisen.

Zu Wiegel: Den Ultraschall haben wir nicht verwenden können, doch würde es eben interessant sein, das Gebiet IV durch diese Methode zu erforschen.

Zu Erbring: Die Lösungen waren immer sehr alkalisch (pH >12), auch bei Anwendung von KCl. Man kann sagen, daß die Grenzen der verschiedenen Bereiche in Zusammenhang stehen mit der K^+ Konzentration, ob es sich um KCl oder um K_2CO_3 handelte. Da aber der Sättigungszustand mit KCl früher erreicht wird als mit K_2CO_3, so erscheint die Grenze der isotropen Phase auf der Seite der starken Salzkonzentrationen daher mit KCl früher.

Zu Ekwall: Der Bereich der Konzentrationen, in welchem wir gearbeitet haben, ist bestimmt viel höher als der von Herrn Ekwall erforschte Bereich.

Zu Matijević: Mit Ba- oder Ca- oder Schwermetallsalzen würden bei sehr schwachen Konzentrationen Niederschläge stattfinden, d. h., daß der Gesamtbereich sehr eng sein mag. Mit K_2SO_4 und K_3PO_4 haben wir keine Diagramme studiert.

Zu Schober: In diesem Gebiet haben wir eine optische Turbulenz beobachtet, obwohl der Abfluß laminar ist. Das mag die Existenz einer Gesamtstruktur andeuten, welche durch die Bewegung bestimmt zerstört wird, und welche sich von selbst wieder ausbilden wird.

Zu Meskat: Die allgemeine Form der Kurven gleicher Viskosität verändert sich wenig mit dem Gradient der Geschwindigkeit, so daß die Grenzen der verschiedenen Bereiche ihren Wert behalten, mit 10%iger Genauigkeit für die zwischen 30 und 150 sec^{-1} wechselnden Gradienten. Nur die Werte der scheinbaren Viskosität verändern sich. Diese Feststellung ließ uns eben daran denken, daß die Grenzen die Existenz verschiedener Strukturen auch im Ruhezustand andeuten und daß besonders die Linie, an welcher entlang die durch Bewegung hervorgerufenen Zustandsumwandlungen beobachtet werden, einer im Sinne von Ehrenfest „Umwandlung von höherer Ordnung" beim Ruhezustand entsprechen könnte.

Aus dem Biochemischen Institut der Universität Leiden, Holland

Die Assoziation zwischen Proteinen und Lipiden und ihre Bedeutung für die biologische Permeabilität

Von H. L. Booij (Leiden)

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 19. September 1953)

I. Einleitung

Überall im Organismus finden wir Lipoproteine, oft in ziemlich großen Mengen, und die Frage drängt sich auf, welche Rolle diese Verbindungen spielen können (1). Im Blut haben sie wahrscheinlich eine Transportfunktion für in Wasser unlösliche Stoffe. Weiter sei hingewiesen auf ihre Rolle bei serologischen Reaktionen, bei der Koagulation des Blutes usw. Die Bedeutung der Lipoproteine in der Zelle ist noch immer geheimnisvoll.

Man kann jetzt zwei völlig verschiedene Wege gehen, um in dieses praktisch vollkommene Dunkel etwas Licht zu bringen. Erstens gibt es die zahlreichen und sehr wichtigen Versuche zur Isolierung und Charakterisierung der Lipoproteine aus dem Gewebe. Zweitens kann man aus einfachen Lipiden und Proteinen „Lipoproteine" aufbauen und dieses Modell studieren. Es hat wenig Zweck, sich zu streiten über die Frage, welcher Weg der beste ist. Der eine Experimentator wird vor voreiligen Schlüssen auf Grund von Versuchen an Seifen und Gelatine warnen, der andere stellt fest, daß seine Modellsysteme leicht beeinflußbar sind, und fragt sich, ob die aus dem Gewebe isolierten Lipoproteine nicht etwa Kunstprodukte sind. Sicher werden beide Wege — die heute noch sehr weit voneinander entfernt sind — sich mehr und mehr nähern, und man kann hoffen, daß viele Daten, die auf beiden Wegen gesammelt werden, zum endgültigen Bilde des unbekannten Gebietes beitragen werden.

Unsere Unkenntnis ist heute sogar noch so groß, daß wir nicht einmal wissen, ob man die Lipoproteine als konjugierte Proteine ansprechen darf. Dieser Ausdruck setzt voraus, daß zwischen Lipid und Eiweiß kovalente Bindungen bestehen, und das ist noch immer eine viel umstrittene Frage.

Wir versuchten, dem Problem auf dem Wege der Modellsysteme näherzukommen, aber wir sind uns stets bewußt, daß noch ein langer Abstand uns von den natürlichen Lipoproteinen trennt.

II. Die Assoziation zwischen einfachen Lipiden und Gelatine

Wie stark schon in diesem relativ einfachen Gebiet die Meinungen auseinandergehen, zeigt die „Discussion of the Faraday Society on Lipo-Proteins". Dervichian (2) wies auf den Einfluß von p_H und Mischungsverhältnis auf die Wechselwirkung zwischen den Proteinen und ionisierten Lipiden hin und kam zu dem Schluß, daß Doppelschichten von Lipiden mit Eiweißmolekülen bedeckt sind. Die Wechselwirkung zwischen den Lipidmizellen und der Eiweißschicht würde einen reinen Ionencharakter haben. Andererseits verteidigte Pankhurst (3) die Ansicht, daß das Eiweiß der Kern des geformten Lipoproteinteilchens ist. Seiner Anschauung nach lagern sich die Lipoidmoleküle um das Eiweiß. Die Bindung kann keine Ionenbindung sein, erstens weil die Wechselwirkung auch stattfindet, wenn sowohl das Eiweiß als das Lipid eine negative Ladung tragen, und zweitens weil in diesem Falle ungefähr zehn Lipidmoleküle pro positive Gruppe des Gelatinemoleküls gebunden werden. Die Bindung würde eine Ionen-Dipolbindung zwischen der geladenen Gruppe des Lipids und der Peptid-Gruppe des Eiweißes sein.

Die Untersuchungen von Bungenberg de Jong (4) haben die endgültige Lösung des Problems etwas näher gebracht. Verschiedene Detergentien geben mit einer Gelatinelösung eine flüssige Entmischung (Koazervat). Ein Beispiel kann den Unterschied zwischen diesem Koazervat und einem Koazervat aus Gelatine und Arabinat darlegen. Wenn man zu einer Gelatinelösung bei geeigneter Temperatur und passendem p_H eine Arabinatlösung fügt, dann entsteht ein Koazervat. Das p_H muß so gewählt werden, daß das eine Kolloid (Gelatine) positiv, das andere negativ geladen ist. Versetzt man das System (mit äquivalenten Mengen Gelatine und Arabinat) mit einer relativ geringen Menge eines neutralen Salzes, dann verschwindet das Koazervat, und zwar mit hochwertigen Ionen, schneller als mit monovalenten (Aktivitätsreihe: $Co(NH_3)_6Cl_3 > CaCl_2 > KCl$ und $K_3CH(SO_3)_3 > K_2SO_4 > KCl$). Die größte Wechselwirkung der beiden Kolloide (wasserarmes Koazervat) findet man, wenn gar keine kleinen Ionen vorhanden sind.

Ein Koazervat aus T-pol (5) und Gelatine hat ganz andere Eigenschaften. In Abb. 1 finden wir, wie das Koazervatvolum abhängt vom Mischungsverhältnis T-pol/Gelatine und von der zugesetzten Salzmenge. Wenn kein Salz anwesend ist, geschieht gar nichts; das Entstehen des Koazervates bedarf einer ziemlich großen Menge Salzes. Bei A ist der Quotient T-polmoleküle/positive Gruppen der Gelatine ungefähr 2, bei B ungefähr 10. Es gibt also drei Unterschiede zwischen diesem Koazervat und einem gewöhnlichen Dikomplex (wie Gelatine/Arabinat):

1. Beide Kolloide sind negativ.
2. Bei steigender Salzkonzentration bekommt man mehr Koazervat (in einigen Fällen nimmt das Volumen zwar ab, aber die Konzentration der Kolloide im Koazervat sehr stark zu).
3. Bei einer optimalen Größe des Koazervats weicht das Verhältnis zwischen positiven und negativen Gruppen stark von der Äquivalenz ab.

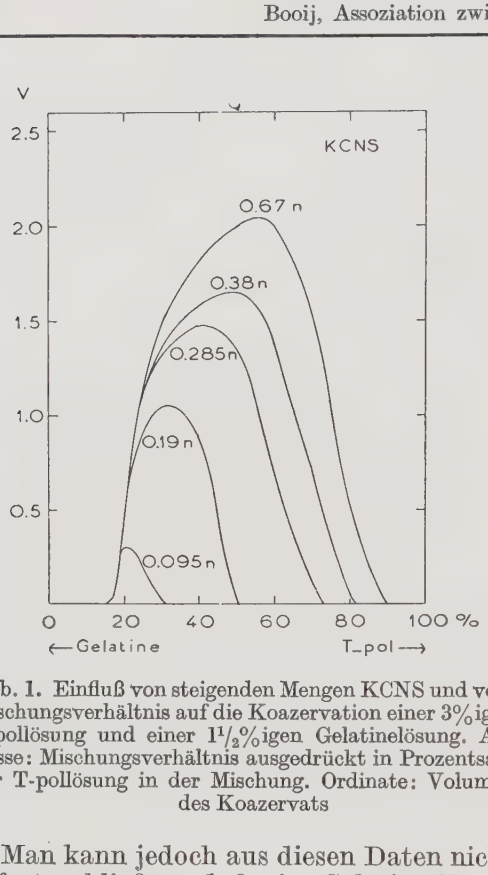


Abb. 1. Einfluß von steigenden Mengen KCNS und vom Mischungsverhältnis auf die Koazervation einer 3%igen T-pollösung und einer $1^1/_2$%igen Gelatinelösung. Abszisse: Mischungsverhältnis ausgedrückt in Prozentsatz der T-pollösung in der Mischung. Ordinate: Volumen des Koazervats

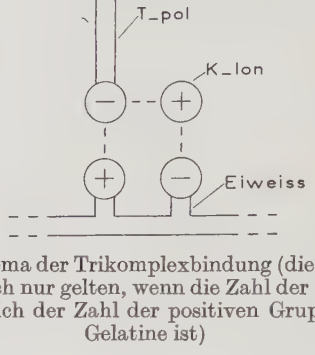


Abb. 2. Schema der Trikomplexbindung (dieses Schema kann natürlich nur gelten, wenn die Zahl der Detergentmoleküle gleich der Zahl der positiven Gruppen in der Gelatine ist)

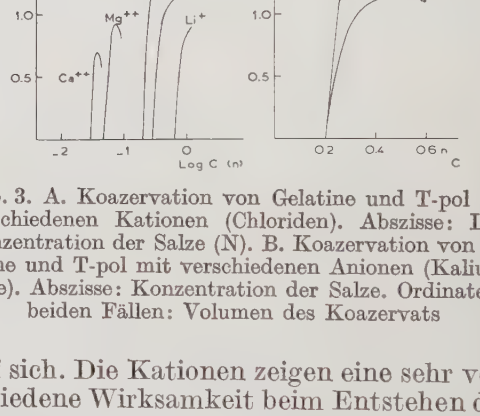


Abb. 3. A. Koazervation von Gelatine und T-pol mit verschiedenen Kationen (Chloriden). Abszisse: Log. Konzentration der Salze (N). B. Koazervation von Gelatine und T-pol mit verschiedenen Anionen (Kaliumsalze). Abszisse: Konzentration der Salze. Ordinate in beiden Fällen: Volumen des Koazervats

Man kann jedoch aus diesen Daten nicht sofort schließen, daß ein Gelatine/T-pol-Koazervat kein Komplexazervat ist. Wir kennen ja noch einen anderen Typus von Komplexkoazervat, bei dem ebenfalls eine bestimmte Menge Salz für die Entstehung der flüssigen Entmischung nötig ist. Das ist der Trikomplex, eine Wechselwirkung zwischen einem Amphoion, einem Kation und einem Anion. Wenn wir z. B. zwei Lösungen von Phosphatid und Karragheen mischen, dann bleibt die Flüssigkeit klar. Setzen wir der Mischung $CaCl_2$ zu, dann entsteht eine Trikomplexflockung, die bei 100 Maeq/l ihren maximalen Wert erreicht. Die Übereinstimmung zwischen dem Gelatine-T-pol-KCNS-Koazervat und dem Trikomplexazervat ist also ziemlich groß. Man könnte das elektrische Verhalten in diesem Koazervat in einem Schema wiedergeben (Abb. 2). Aus den drei vorstehenden Punkten bleibt nur die Schwierigkeit, daß ein optimales Koazervat relativ zuviel T-pol enthält.

Nun kommen wir zu einer zweiten Frage, nämlich, ob man das Kaliumion durch andere Ionen ersetzen kann. Abb. 3 gibt Antwort auf diese Frage, es ist in der Tat möglich, Koazervate aus Gelatine mit T-pol und verschiedenen Salzen herzustellen. Zwei Dinge ziehen hier die Aufmerksamkeit auf sich. Die Kationen zeigen eine sehr verschiedene Wirksamkeit beim Entstehen des Koazervates (Ca^{++} hat einen ungefähr zwanzigmal stärkeren Einfluß als Li^+). Bei den Anionen finden wir nur einen großen Einfluß auf das Volumen des Koazervates.

Zur Erklärung dieser Befunde hat Bungenberg de Jong zurückgegriffen auf eine Hypothese von Booij (6). Diese Theorie sagt, daß die Mizellen in einer Seifenlösung stets wachsen werden, wenn man ein geeignetes Salz zu der Lösung fügt. Erst werden diese relativ großen Mizellen hier und da zusammenhaften (man bekommt dann eine elastische Flüssigkeit), bei höheren Salzkonzentrationen wird die Zahl der Haftpunkte größer; eine flüssige Entmischung entsteht (Abb. 4). Heß (7) hatte schon früher Argumente gegeben für die Auffassung, daß auch in konzentrierten Seifenlösungen große, flache Mizellen (Doppelschichten) anwesend sind. In unserem Laboratorium hat Van den Berg (8) mit Hilfe der Strömungsdoppelbrechung gezeigt, daß sich tatsächlich in elastischen

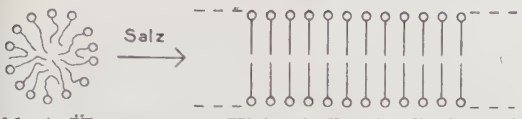


Abb. 4. Übergang von Kleinmizellen in Großmizellen infolge Salzzusatzes

Seifenlösungen und in Seifenkoazervaten große, flache Mizellen vorfinden.

Die Theorie von Bungenberg de Jong besagt, daß die Koazervate zwischen Gelatine und einem Detergent nur entstehen können, wenn man so viel Salz zugefügt hat, daß Vorläufer der großen Detergentmizellen in der Lösung anwesend sind. Diese Vorläufer werden bedeckt von dem Eiweiß, wobei sie sich zusammenreihen (Abb. 5).

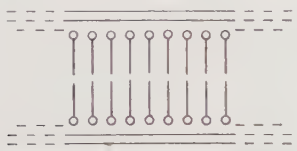


Abb. 5. Schema der Gelatine/Detergent/Ion-Assoziation

Die schwierige Frage nach der Art der Bindung zwischen Lipidmizell und Eiweißmolekül ist noch gar nicht gelöst. Es wäre möglich, daß in manchen Fällen eine Trikomplexbindung im Vordergrund steht, während in anderen Fällen eine Ion-Dipol-Bindung eine große Rolle spielt. Wir haben den Eindruck, daß beide Möglichkeiten nebeneinander vorkommen.

Bungenberg de Jong hat schon gezeigt, auf welchem Wege wir hier weiterkommen können. Er geht von der Beobachtung aus, daß die verschiedenen ionisierten Gruppen von Kolloiden bei einer Beeinflussung durch Ionen spezifische Reihen aufweisen (9). Wir wollen uns nun auf ein Paar Beispiele von Koazervaten beschränken (Gelatine/T-pol/Kation und Gelatine/Oleat/Kation), bei denen der Gehalt an Seife viel größer ist, als wir auf Grund der Zahl der positiven Gruppen in Gelatine erwarten würden. Wenn man die in Abb. 3 wiedergegebenen Versuche mit dem Koazervat Gelatine/Oleat/Kation wiederholt, dann sieht man für die Anionen ein vollkommen vergleichbares Verhalten, aber die Kationen Na^+ und K^+ zeigen eine umgekehrte Reihenfolge (andere Kationen können hier leider nicht benutzt werden). Man kann nun die gefundenen Reihenfolgen mit der Ordnung vergleichen, die man für den Einfluß der Ionen auf Gelatine, T-pol oder Oleat allein findet (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1

Reihenfolge der Ionen bei der Koazervation

A. Kationen (abnehmende Aktivität)

	System	
1	Gelatine/Oleat/Salz	Na > K
2	Gelatine/Salz	K > Na > Li > Mg/2
3	Oleat/Salz	Li > Na > K
4	Gelatine/T-pol/Salz	Ca/2 > Mg/2 > K > Na > Li
5	Gelatine/Salz	K > Na > Li > Mg/2
6	T-pol/Salz	K > Ca/2 > Na > Mg/2 > Li

B. Anionen (Kaliumsalze)

	System	
7	Gelatine/Oleat/Salz	$SO_4/2$ > Cl > Br > J > CNS*)
8	Gelatine/Salz	$SO_4/2$ > Cl > Br > J > CNS
9	Oleat/Salz	J > Br > Cl > CNS
10	Gelatine/T-pol/Salz	$SO_4/2$ > Cl > Br > J > CNS*)
11	Gelatine/Salz	$SO_4/2$ > Cl > Br > J > CNS
12	T-pol/Salz	J > Br > Cl > CNS > $SO_4/2$

*) Das Koazervatvolumen steigt nach rechts.

Die Trikomplexhypothese (siehe Abb. 2) würde voraussetzen, daß wir hier zwei wichtige Komplexbeziehungen erwarten müssen: 1. zwischen der positiven Gruppe der Gelatine und dem langkettigen Anion, und 2. zwischen dem kleinen Kation und der negativen Gruppe der Gelatine. Dann würde man eine Übereinstimmung erwarten zwischen den Reihenfolgen 1 und 2 in Tabelle 1. Das trifft nicht zu, und so kommt man zu der Überzeugung, daß das Kation seinen Einfluß auf die negative Ladung der Seife ausübt, das heißt, die Mizellbildung fördert. Auch bei Koazervaten mit T-pol finden wir Reihenfolgen, die nicht mit dieser Auffassung im Widerspruch stehen.

In diesen Fällen scheint also die Bungenberg de Jongsche Theorie die Lage der Dinge am besten zu erklären (er hat diese Theorie die Symplex-Theorie genannt). Primär ist dabei, daß durch Bindung einer bestimmten Zahl Kationen an der Seife Mizellvorläufer entstehen. Wahrscheinlich besteht die Oberfläche der Mizelle aus einem Ladungsmosaik, und so kann sich die Gelatine an die Mizelle anlagern durch die Wechselwirkung des Ladungsmosaiks mit der Peptidgruppe, was eine Zusammenschmelzung der Vorläufer zur Folge hat. Die Kationen haben noch eine sekundäre Aktion: sie schirmen die

„widerstrebenden" negativen Gruppen der Gelatine ab. Ein Argument für diese Hypothese findet man in Tabelle 1. Reihenfolge 4 ist der Ordnung der Affinität für die COO^--Gruppe der Gelatine sehr ähnlich; die zweiwertigen Ionen haben sich im Vergleich zu den einwertigen verschoben (die Reihenfolge für die Affinität der Kationen (9) ist eine andere als die für die Koazervation der Gelatine, nämlich Ca/2 > Mg/2 > K > Na > Li). Die Anionen beeinflussen praktisch nur die Größe des Koazervatvolumens (d. h. den Wassergehalt des Koazervats). Die Reihenfolgen sind charakteristisch für Gelatine. Es scheint dies ein „lyotroper" Einfluß des Mediums auf Gelatine zu sein, was sehr gut mit der Auffassung übereinstimmt, daß die Außenseite der Gebilde aus Gelatine besteht.

Wir müssen jetzt erwarten, daß jeder Einfluß, der bei Seife (ohne Gelatine) mizellfördernd wirkt, auch für die Assoziation zwischen Lipid und Eiweiß günstig ist. Das trifft tatsächlich zu; ein langer Alkohol läßt schon in relativ geringer Konzentration das Koazervatvolumen stark wachsen. Bei den kürzeren Alkoholen tritt eine Komplikation auf, sämtliche kurze Alkohole haben auf das Symplex einen zerstörenden Einfluß, während sie auf das Seifenkoazervat fördernd wirken.

Das p_H hat einen merkwürdigen Einfluß auf das Gelatine/Oleat/Kalium-Koazervat. Wir haben schon früher gesehen, daß ein Oleatkoazervat sehr empfindlich für p_H-Erniedrigung ist. Das Volumen wird immer kleiner, und unterhalb $p_H = \pm 9$ bekommt man eine Abscheidung von Ölsäure. Wenn man nun den p_H-Einfluß auf das Gelatine/Oleat/Kalium-Koazervat mißt, dann kommt ein merkwürdiges Verhalten zum Vorschein (Abb. 6). Die Koazervate sind sehr zäh, wenn das p_H unter 9 gewählt wird, und Volumenmessungen sind nicht mehr möglich. Man kann jedoch das Verhältnis Oleat/Gelatine bestimmen. Die Zusammensetzung des Koazervates ist verschieden, wenn man bei p_H-Werten über 9,2 (12,7 Millimole Oleat pro Gramm Gelatine) arbeitet und unterhalb 8,6 (14,3 Millimole Oleat pro Gramm Gelatine). Bungenberg de Jong hat aus diesen Experimenten geschlossen, daß es sich in diesem p_H-Gebiet um zwei verschiedene Mizellen handelt, die nicht mischbar sind (ein normales Seifenmizell über $p_H = 9{,}2$ und ein Mizell bestehend aus saurer Seife unter $p_H = 8{,}6$). Im Gebiet der niedrigen p_H-Werte sind Mizellen mit einer dichteren Packung vorhanden als bei hohen p_H-Werten, folglich ist weniger Gelatine erforderlich, um diese Mizellen zu bedecken.

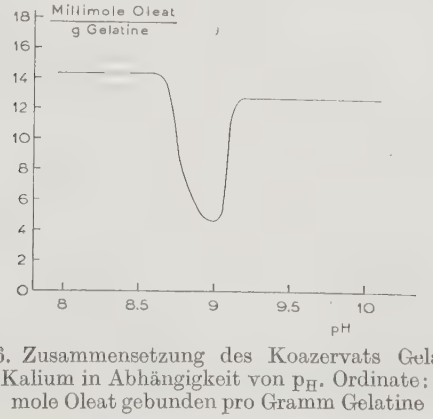


Abb. 6. Zusammensetzung des Koazervats Gelatine/Oleat/Kalium in Abhängigkeit von p_H. Ordinate: Millimole Oleat gebunden pro Gramm Gelatine

Hier stoßen wir auf eine typische Differenz zu der Auffassung von Pankhurst, der berechnet, daß ungefähr 9,4 Millimole Natrium-Dodecylsulfat pro Gramm Gelatine gebunden werden kann. Diese Zahl würde in guter Übereinstimmung stehen zur Zahl der Peptidbindungen in Gelatine. Wenn man sieht, daß man bei Oleat viel höhere Zahlen bekommen kann, dann fragt man sich, ob die Theorie von Pankhurst sich in ihrer ursprünglichen Form anwenden läßt. Unseres Erachtens ist es sehr gut möglich, daß die Bindung Eiweiß/Seife eine Dipol/Ion-Bindung ist, aber das braucht nicht zu bedeuten, daß jede negative Gruppe der Seife an eine Peptidbindung gebunden ist. Vielmehr wird die Zusammensetzung des „Symplex" festgelegt durch die Situation im Seifenmizell.

Es war Pankhurst nicht gelungen, ein Koazervat Gelatine/Cetyltrimethylammoniumbromid/Salz zu bekommen mit mehr Seifenmolekülen als positiven Gruppen in der Gelatine. Er schrieb diesen Mißerfolg der Größe der polaren Gruppe der Seife zu. Auf Grund der Symplextheorie müßte man erwarten, daß ein derartiges Koazervat wohl verwirklichbar wäre, wenn man nur ein Anion mit einer starken Affinität zur positiven Gruppe der Seife wählen würde (mit anderen Worten, die Mizellbildung fördert). In der Tat gelingt es, wenn man KCNS als Salz wählt (10).

III. Die Bedeutung der Protein/Lipid-Assoziation für das Problem der biologischen Permeabilität

Die zahllosen Experimente über die biologische Permeabilität haben zu einigen

Theorien geführt, die zum Teil unter der Last des experimentellen Materials zusammengebrochen sind (11). In die modernen Theorien (sei es die Lipoidtheorie (12), die Lipoidfiltertheorie (13), die Mosaiktheorie (14) oder die Komplextheorie (15)) findet man sich immer mehr zur Ansicht zurück, daß die Lipide eine wichtige Rolle haben. Gorter und Grendel (16) stellten sich vor, daß die Außenseite der Erythrozyte eine Doppelschicht von Lipiden ist. Danielli und Davson (17) glauben, daß diese Doppelschicht noch von einer Eiweißschicht bedeckt ist. Ihr Modell könnte man sehr gut wiedergeben mit dem Schema von Abb. 5. Diese Übereinstimmung beleuchtet das Interesse, das ein Biologe am Studium der Eiweiß/Lipid-Symplexe haben wird; zwei unabhängige Wege haben zum selben Schema geführt, und man kann seine Experimente an den kolloidchemischen Versuchen prüfen.

Auch das Studium von Erythrozyten (Winkler (18)) führte zu dem Schluß, daß die Membran aus Eiweiß und Lipiden aufgebaut ist. Ein Kation würde hier die Rolle vom „Dritten im Bunde" spielen; vorausgesetzt wurde, daß man hier von einem Trikomplex reden darf. Inzwischen haben die Untersuchungen über die Assoziation zwischen Eiweiß und Lipiden gelehrt, daß nebst der Komplexbindung ein neuer Typus von Bindung (Symplex) möglich ist. Und es liegt auf der Hand, daß auch die Protoplasmamembran ein Symplex sein könnte. Unsere Kenntnis der Symplexe ist noch zu wenig entwickelt, um diese Frage beantworten zu können (man kann vermuten, daß Symplex und Komplex die Enden einer ununterbrochenen Reihe sind, d.h., daß alle Membranen beide Eigenschaften in wechselndem Maße besitzen).

Obwohl die Theorie der Symplexe noch zum größten Teil in der Schwebe ist, können einige Versuche an Bäckerhefe zeigen, daß sie große Möglichkeiten für die Lösung biologischer Probleme bietet (19). Vor vielen Jahren hat der Autor gezeigt, daß sämtliche Kationen die Fermentation von Zucker durch Hefe stark beeinflussen, und er hat diesen Einfluß in einigen Fällen zurückgeführt auf eine Verringerung oder Vergrößerung der Permeabilität (20). Wenn man sich jetzt vorstellt, daß die Protoplasmamembran einen geschlossenen Lipidfilm enthält (sei es als Komplex- oder als Symplexdoppelschicht mit Eiweiß), dann können Detergentien einen störenden Einfluß auf die Membran haben. Man denkt dann an den Effekt bei der Hämolyse (21), an die bakterizide Wirkung (22) usw. Wir haben nun den Einfluß von $UO_2(NO_3)_2$ auf Hefe, die vorher mit einem Detergent behandelt war, untersucht. Wie aus Abb. 7 hervorgeht, ist UO_2^{++} ein sehr „giftiges" Kation. Wir haben den Eindruck, daß es die Fermentation der Hefe so stark hemmt, weil es eine starke Affinität zu den Phosphatgruppen der Phosphatide in der Membran hat. Folglich wird die Membran stark verdichtet und läßt die Zuckermoleküle nicht mehr passieren. Wenn man nun die Hefe mit Dodecylsulfat (Abb. 7b) oder Cetyltrimethylammoniumbromid (Abb. 7c)

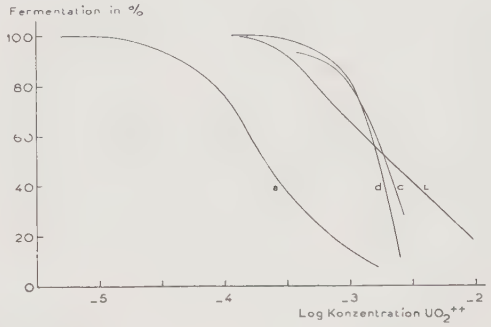


Abb. 7. Einfluß von UO_2-Ionen auf die Fermentation der Bäckerhefe. a) Nullversuch, b) Hefe vorbehandelt mit Cetyltrimethylammoniumbromid, c) Hefe vorbehandelt mit Natrium-Dodecylsulfat, d) Hefe vorbehandelt mit $KMnO_4$

behandelt, dann sieht man, daß UO_2^{++} viel weniger giftig wird. Man kann leicht erreichen, daß das Kation dreißigmal so wenig giftig ist als im Nullversuch. Selbstverständlich arbeitet man mit einer Detergentkonzentration, die selbst noch wenig hemmend wirkt.

Es ist sehr schwierig, diese Experimente zu deuten als ein Wechselspiel zwischen Detergent und UO_2^{++} um ein Enzym. Es ist schon schwierig sich vorzustellen, daß ein von UO_2^{++} inaktiviertes Enzym wieder arbeiten kann, wenn das UO_2^{++}-Ion durch ein Detergentkation ersetzt wird, aber diese Vorstellung hilft uns gar nicht, wenn die Hefe mit einem Detergentanion behandelt wird.

So kommt man zu der Hypothese, daß die Detergentien zum Teil in die Lipidschichten der Protoplasmamembran aufgenommen werden und dort eine „Störung" verursachen. Dann braucht man viel mehr UO_2-Ionen, um die Membran so stark zu verdichten, daß kein Zucker mehr pas-

sieren kann, da das UO_2^{++} überhaupt keine oder nur eine geringe Affinität zu den eingeführten ionisierten Gruppen hat. Man kann es auch auf diese Weise sagen: wenn der regelmäßige Bau der Membran gestört wird, braucht man eine größere Menge des aktiven Kations, um eine Verdichtung zu realisieren. Diese Vorstellung findet auch ein Argument in der Tatsache, daß UO_2^{++} weniger giftig wird, wenn man zu der Hefe eine kleine Menge Kaliumpermanganat bringt (Abb. 7d). Dieses Oxydationsmittel verursacht wahrscheinlich eine — noch unbekannte — Störung in der Membran.

Ein anderes merkwürdiges Experiment mit Mg-Ionen und Dodecylsulfat gibt auch Anknüpfungspunkte mit den Ideen der Eiweiß-Lipid-Assoziation. Mg^{++} hat bis zu einer Konzentration von ungefähr 0,6 n gar keinen hemmenden Einfluß auf die Fermentation. Die hemmende Aktivität von Dodecylsulfat ist nur schwach. Wenn man jedoch die Hefe mit Dodecylsulfat vorbehandelt, dann bekommt Mg^{++} eine hemmende Aktivität (Abb. 8). Auch hier hat

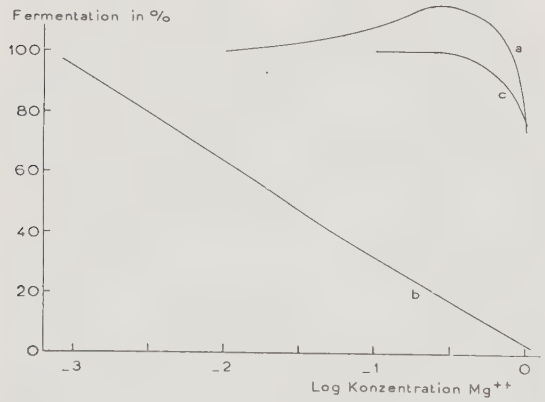


Abb. 8. Einfluß von Mg-Ionen auf die Fermentation der Bäckerhefe. a) Nullversuch, b) Hefe vorbehandelt mit Natrium-Dodecylsulfat, c) Hefe vorbehandelt mit Cetyltrimethylammoniumbromid

also die Hefe einen total anderen Charakter bekommen. Wenn man nun zu einer Dodecylsulfatlösung eine $MgCl_2$-Lösung hinzufügt, dann flockt das Dodecylsulfat aus bei hoher Konzentration des Mg-Ions ($\pm$ 4n). Aber ein Gelatine/Dodecylsulfat-Koazervat entsteht schon bei viel niedrigerer Konzentration ($\pm$ 0,06 n). So kommt man zu der Idee, daß die Dodecylsulfatmoleküle in die Phosphatschicht aufgenommen werden. Diese Aufnahme hat auf die Permeabilität der Hefe wenig Einfluß. Wenn man aber Mg-Ionen zufügt, dann fördert man die Affinität Dodecylsulfat-Eiweiß stark, und die Membran erleidet eine Verdichtung, die Fermentation wird gehemmt. Wir müssen erwarten, daß der Einfluß von Mg^{++} auf mit Cetyltrimethylammoniumbromid vorbehandelte Hefe geringfügig sein wird (Abb. 8c).

Diese wenigen Experimente gestatten natürlich nicht eine Wahl zwischen der Komplex- und der Symplextheorie der Permeabilität. Anschließend an frühere Publikationen (23, 24, 18, 15) können wir den Unterschied zwischen den beiden Anschauungsweisen im folgenden Schema schildern (Abb. 9).

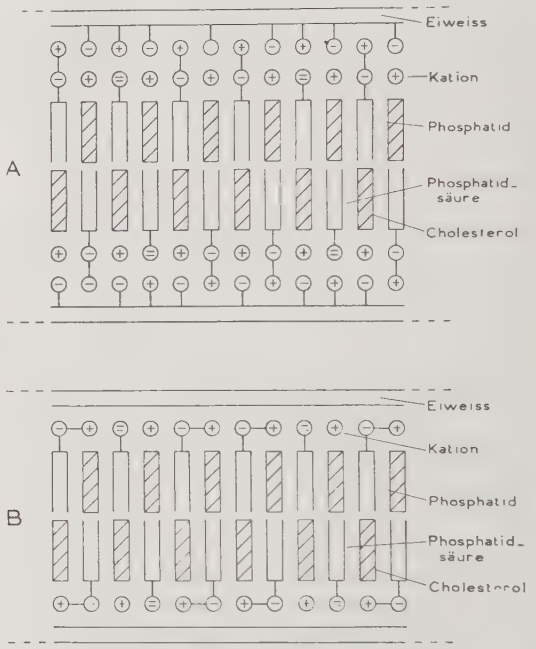


Abb. 9. Modelle der Protoplasmamembran nach der Komplextheorie (A) und nach der Symplextheorie (B). Beide im Laboratorium von Bungenberg de Jong entwickelte Modelle sind aufzufassen als Beispiele aus sehr vielen Möglichkeiten. Nachdrücklich muß ihr stark hypothetischer Charakter betont werden

Aus Abb. 9 geht hervor, daß man theoretisch mit demselben Material (Phosphatide, Phosphatidsäure, Eiweiß und Kationen) zwei ganz verschiedene Modelle der Protoplasmamembran aufbauen kann. Beim ersten spielen die geladenen Gruppen im Eiweiß eine große Rolle, beim zweiten stehen vermutlich Ion/Dipol-Affinitäten im Vordergrund. Da wir wissen, daß beim kolloidchemischen Modell, abhängig von den äußeren Umständen, beide Möglichkeiten vorkommen, liegt es auf der Hand zu erwarten, daß auch bei der lebenden Zelle das Medium (p_H, Ionen) den Zustand der

Membran (und folglich die Permeabilität) beeinflussen wird. Die Analyse dieses Problems wird jedoch sehr schwierig sein, und unsere Experimente wollen nur zeigen, wieviel Wert die Kolloidchemie für die Lösung von biologischen Problemen auf die Dauer haben wird.

Zusammenfassung

Hinsichtlich der Struktur von Detergentien/Eiweiß-aggregaten bestehen zwei Möglichkeiten:

1. das Eiweiß ist das Zentrum des Teilchens, und
2. die Matrix des Teilchens ist eine Detergentmizelle.

Zwei Antworten werden auf die Frage gegeben, welche Kräfte Netzmittel und Eiweiß zusammenbinden.

1. Coulomb-Kräfte zwischen geladenen Gruppen und
2. Ion/Dipolwechselwirkungen zwischen geladenen Köpfen des Detergent und der Keto-Imidgruppen der Hauptkette des Eiweißmoleküls. Experimente von Bungenberg de Jong scheinen zu zeigen, daß die Bildung von Vorläufern der Großmizellen Vorbedingung für die Bildung von Aggregaten ist, die mehr Detergent enthalten. Die Aggregate scheinen aus Großmizellen aufgebaut zu sein, die mit Gelatine eingehüllt sind. Salz ist notwendig, um die Bildung der Mizellvorläufer voranzutreiben. Abhängig von den Umständen spielen Coulomb-Kräfte oder Ion-Dipolwechselwirkungen die wichtigere Rolle für die Bindung zwischen Eiweiß und Detergent.

Obgleich der theoretische Hintergrund dieser Assoziation noch schlecht zu verstehen ist, führt er schon zu einigen biologischen Versuchen. Es wird gezeigt, daß eine Kombination von Detergent und Ionen zu einigen unerwarteten Ergebnissen führt, wenn der Einfluß auf die Fermentation durch Bäckerhefe gemessen wird. Betrachtet man dies im Licht der Experimente der Eiweiß-Detergent-Assoziation, dann finden diese Experimente eine vorläufige Erklärung.

Synopsis

As regards the structure of detergent/protein aggregates two possibilities arise: 1) the protein is the centre of the particle and 2) the matrix of the particle is a detergent-micelle. Two answers have been given to the question which forces bind together the detergent and the protein: 1) Coulomb-forces between the charged groups and 2) ion/dipole interactions between the charged "heads" of the detergent and the keto-imide groups of the main chain of the protein molecule. Experiments by Bungenberg de Jong tend to show that the formation of "precursors" of large micelles is a prerequisite for the building of aggregates containing much detergent. The aggregate seems to be built up of large detergent micelles coated with gelatin. Salt is needed to promote the formation of micelle precursors. Depending on the circumstances Coulomb-forces or ion/dipole interactions play the most important part in the binding between protein and detergent.

Although the theoretical background of this association is still poorly understood, it may lead already to some biological experiments. It is shown that a combination of detergent and ions leads to some unexpected results, when the influence on fermentation by baker's yeast is measured. Considered in the light of the experiments on protein/detergent association, however, these experiments may find a provisional explanation.

Literatur

1) Faraday Society Discussion on Lipoproteins, 1949. — Tullis, J. L., Ed., Blood Cells and Plasma Proteins, Section VII, (New York 1953).

2) Dervichian, D. G., Faraday Society Discussion on Lipoproteins **1949**, S. 7.

3) Pankhurst, K. G. A., in Surface Chemistry (London 1949), S. 109; Pankhurst, K. G. A., Faraday Society Discussion on Lipoproteins **1949**, S. 52.

4) Bungenberg de Jong, H. G. und C. H. Booij-van Staveren, Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch. Amst. **45**, 601 (1942); Bungenberg de Jong, H. G. und A. M. van Leeuwen, Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch. Amst. B **55**, 317 (1952); Bungenberg de Jong, H. G., C. Mallee und A. Recourt, Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch. Amst. B **55**, 347 (1952); Bungenberg de Jong, H. G. und C. Mallee, Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch. Amst. B **55**, 360 (1952); Bungenberg de Jong, H. G. und C. Mallee, Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch. Amst. B **56**, 203 (1953).

5) T-pol ist ein Gemisch von sekundären Alkylsulfaten von 8 bis 18 Kohlenstoffatomen.

6) Booij, H. L., in Kruyt, Colloid Science II (Amsterdam 1949), Kapitel 14; Booij, H. L., Kolloid-Z. **125**, 21 (1952).

7) Heß, K., H. Kießig und W. Philippoff, Naturwiss. **26**, 184 (1938).

8) Berg, H. J. van den, Stromingsdubbelbreking van elastisch-visceuse oleaatsystemen, Dissertation (Leiden 1953).

9) Bungenberg de Jong, H. G. in Kruyt, Colloid Science II (Amsterdam 1949), Kapitel 9.

10) Bungenberg de Jong, H. G., im Druck.

11) Brooks, S. C. und M. Moldenhauer Brooks, The Permeability of Living Cells (Berlin 1941).

Davson, H. und J. F. Danielli, The Permeability of Natural Membranes (Cambridge 1943).

Gellhorn, E. und J. Regnier, La perméabilité en physiologie et en pathologie générale (Paris 1936).

12) Overton, E., Vjschr. Naturf. Ges. Zürich, **40**, 195 (1895).

13) Collander, R. und H. Bärlund, Acta Botan. Fennica **11**, 1 (1933).

14) Nathansohn, A., Jahrb. wiss. Bot. **39**, 607 (1904).

Parpart, A. K. und R. Ballentine, in Barron Trends in Physiology and Biochemistry (New York 1952).

15) Booij, H. L., Faraday Soc. Disc. **6**, 143 (1949).

16) Gorter, E. und F. Grendel, Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch. Amst. **29**, 314 (1926).

17) Danielli, J. F. und H. Davson, J. Cell. Comp. Physiol. **5**, 495 (1935).

18) Winkler, K. C., Dissertation (Leiden 1938).

19) Booij, H. L., noch nicht veröffentlicht.

20) Booij, H. L., Rec. trav. botan. Néerl. **37**, 1 (1940); siehe auch (15).

21) Schulman, J. H. und E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. B **122**, 46 (1937).

22) Booij, H. L. und A. M. van Leeuwen, Kon. Ned. Akad. Wetensch. Amst. B **56**, 255 (1953); siehe auch (6).

23) Bungenberg de Jong, H. G. und J. Bonner, Protoplasma **24**, 198 (1935).

24) Bungenberg de Jong, H. G. und G. G. P. Saubert, Protoplasma **28**, 352 (1937).

Diskussion

R. Jaeger (Bad Homburg). Wir haben aus anderen Gründen ähnliche Versuche gemacht, nicht an Eiweißen in Lösung, sondern an Haut und Schleimhaut. Die von Ihnen benutzten Waschsulfonate verursachen bekanntlich alle mehr oder weniger ausgeprägte morphologische Veränderungen der Haut

und der Schleimhaut. Die Ursache dieser Veränderungen ist die ionogene Bindung der Sulfonate an die Hauteiweiße. Die großen Ionen der Waschsulfonate werden unauswaschbar gebunden an Aminogruppen. Dabei wird der „amphotere" Charakter der Eiweiße verändert. Die gleichen morphologischen Veränderungen entstehen auch dann, wenn man saure Farbstoffe auf der Haut aufzieht, die ebenfalls als großes Anion mit einer Sulfogruppe aufziehen. Es entstehen auch die gleichen morphologischen Veränderungen, wenn man den amphoteren Charakter der Eiweißmolekel dadurch verändert, daß man die Aminogruppe blockiert durch Behandlung mit Formaldehyd, analog der Formoltitration nach Sörensen. Die von Ihnen verwendeten Sulfonate werden sicher ebenfalls in erster Linie salzartig gebunden. Ganz anders aber werden solche Stoffe gebunden, die ähnlich den substantiven Farbstoffen gebaut sind. Ich meine damit die großen Moleküle, die ebenfalls Anionen sind, die auch Sulfogruppen tragen, die aber (im Gegensatz zu den einfachen Waschsulfonaten) über ein großes Molekül verteilt noch eine Reihe von Gruppen tragen, die zur Betätigung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt sind oder auch zur Betätigung anderer zwischenmolekularer Kräfte). Solche Stoffe werden nicht in erster Linie homogen gebunden, obwohl sie gleichfalls Anionen sind. Sie verändern in weit geringerem Maße den amphoteren Charakter der Eiweißmoleküle, als es die einfachen Waschsulfonate tun, und sie führen auch nicht zu den typischen morphologischen Veränderungen. Übrigens ist die Bindung solcher Stoffe an Eiweiße nicht weniger fest als die der Waschsulfonate.

Die Frage, ob ein als Lipoidmodell verwendetes Anion in erster Linie salzartig an Eiweiß gebunden wird oder ob andere Bindungsarten vorherrschen, läßt sich wohl nur entscheiden unter Berücksichtigung aller konstitutionellen Eigenschaften des Moleküls.

G. Weitzel (Göttingen). Modelle aus Gelatine und Seifenlösungen oder Detergents sind den Lipoproteiden der lebenden Zelle in keiner Weise vergleichbar. Im Zellstoffwechsel wird z. B. das Auftreten von Seifen streng vermieden, bereits Spuren von Seifen oder Detergents würden die spezifischen Eiweißstrukturen zerstören. Man müßte daher versuchen, Modelle anzuwenden, die den natürlichen Bedingungen ähnlicher sind, z. B. Komplexe aus Eiweiß, Phosphatiden, Cholesterinestern, lipophilen Alkoholen und dgl. Vor allem aber darf bei Spekulationen über den Aufbau hydrophilhydrophober Grenzflächen niemals die Rolle des Wassers vergessen werden; denn Wasserschichten dürften hier als fest gebundene Strukturelemente vorliegen.

K. Hess (Hannover). Gegenüber der Vorstellung, daß die von dem Herrn Vortragenden hergestellten Komplexe aus Seifen und Gelatine Lamellenstruktur besitzen und diese Systeme als Modelle für den Aufbau von Lipoproteiden gelten sollen, darf ich darauf hinweisen, daß derartige Lamellenstruktur auch von biologischer Seite, z. B. für den Aufbau der Granastruktur im Cloroplasten (Strugger, Frey-Wyssling und Mühlethaler) in Erwägung gezogen wird. Ebenso sind wir bei Untersuchungen über die Struktur des Mehleiweißes auf Grund röntgenographischer und anderer Befunde zu der Auffassung gekommen, daß das im Mehl an der Stärkeoberfläche haftende Protein ein Lipoproteid mit Lamellenstruktur ist. Es wäre wichtig, die angenommene Lamellenstruktur bei den Präparaten des Herrn Vortragenden ebenfalls röntgenographisch zu bestätigen.

Ferner interessiert die Zusammensetzung der Komplexe. Bei den natürlichen Lipoproteiden kann es sich um Lipoidgehalte bis zu 30% und höher handeln. Das Lipoid bei den natürlichen Komplexen ist meist Lezithin.

W. Feitknecht (Bern). Wie groß ist die Dicke der Schichten? Kann sie experimentell bestimmt werden?

R. Müller (Köln-Stammheim). Es ist bekannt, daß Ag eine Affinität zur Gelatine zeigt. Ist die Bildung des Trikomplexes Gelatine-Ag-Anion untersucht worden und wie groß ist die Affinität im Vergleich zu derjenigen der Alkali-Ionen?

P. Ekwall (Åbo). Herr Booij hat hauptsächlich über die Rolle der Protein-Assoziationskolloidkomplexe für das Verhalten der Membrane berichtet. Im Anfang seines Vortrages erwähnte er aber die Bedeutung dieser Komplexe bei dem Transport lipophiler Stoffe im Organismus. Ich möchte gern wissen, ob Vortr. Versuche über die Fähigkeit solcher Komplexe, lipophile Stoffe zu mobilisieren, angestellt hat.

Wir haben uns in der letzten Zeit eben für dieses Problem interessiert und haben experimentell zeigen können, daß die Serumalbumin-Laurylsulfat-Komplexe gute Solubilisatoren für lipophile Stoffe, wie carcinogene aromatische Kohlenwasserstoffe und Steroidhormone sind, und daß die solubilisierende Wirkung nicht etwa von freien Laurylsulfatmizellen herrührt.

H. Erbring (Köln). Wäre es möglich, die von Herrn Ekwall angeregte Frage der Untersuchung des Solubilisierungseffektes optisch zu messen?

Schlußwort: Booij.

Zu Jaeger: Tatsächlich muß man einen Unterschied machen zwischen Waschsulfonaten (und ähnlichen Substanzen) und substantiven Farbstoffen. Bei den ersten hat man immer einen großen hydrophoben Teil im Molekül und folglich eine ausgeprägte Neigung zur Mizellbildung. Es ist sehr interessant, daß diese physikalisch-chemischen Unterschiede zu pathologischen Unterschieden führen. Dieses Beispiel unterstreicht wieder einmal die Bedeutung kolloidchemischer Untersuchungen in klinischen Problemen.

Zu Weitzel: Man kann bestreiten, daß Modelle aus Gelatine und Seifen den Lipoproteiden der lebenden Zelle „in keiner Weise" vergleichbar sind. Höchstens muß man sagen, daß diese Modellsysteme bestimmt nicht in der lebenden Zelle vorkommen. Es wäre doch kurzsichtig, wenn man z. B. sagte: monomolekulare Fettsäureschichten finden wir nicht in der lebenden Zelle; es hat also keinen Zweck, diese zu studieren. Dann vergißt man, daß dieses Studium viele Sachen geboten hat, die zur Klärung biologischer Probleme benutzt werden können.

Das Studium von Modellsystemen kann sehr wertvoll sein, aber — wie schon in meinem Vortrag gesagt wurde — „wir sind uns bewußt, daß ein langer Abstand uns trennt von den natürlichen Lipopro-

teinen". Hoffentlich wird dieser Abstand im Laufe der Zeit verkleinert. Es ist schade, daß die den natürlichen Bedingungen ähnlicheren Modelle schwer zugänglich sind.

Auch in unseren Modellen spielt natürlich das Wasser eine große Rolle.

Zu Hess: Die von biologischer Seite in Erwägung gezogene Lamellenstruktur war uns natürlich bekannt. Hoffentlich werden unsere Modellsysteme etwas beitragen zur Lösung der Probleme dieser biologischen Lamellen. Unsere Präparate sind leider nicht röntgenographisch untersucht.

Die Zusammensetzung unserer Komplexe ist der der natürlichen Lipoproteine ähnlich in dem Sinne, daß es sich hier um einen sehr hohen „Lipoidgehalt" (bis zu 80%) handelt.

Zu Feitknecht: Die Dicke der Schichten ist nicht experimentell bestimmt worden, sie sollte ungefähr 75 Å sein.

Zu Müller: Das Trikomplex Gelatine — Ag^{++} — Anion ist nicht untersucht worden.

Zu Ekwall: Versuche über die Fähigkeit der Komplexe Gelatine-Seife, lipophile Stoffe zu mobilisieren, sind von uns nicht gemacht. Übrigens wäre es möglich, daß Serumalbumin-Laurylsulfat-Komplexe einen anderen Bau aufweisen würden als die Gelatine-Laurylsulfat-Komplexe, weil wir im ersten Falle mit einem Sphäro-Eiweiß, im zweiten Falle mit einem linearen Eiweiß zu rechnen haben.

Zu Erbring: Wir haben in dieser Richtung keine Untersuchungen gemacht.

Service de Chimie-Physique, Institut Pasteur, Paris

Nouvelles Recherches sur le Mécanisme de Gélification

I. Résultats Expérimentaux

Par D. Bourgoin et M. Joly

Avec 10 figures

(Eingegangen am 19. September 1953)

Introduction

Nous nous proposons, dans le présent travail, d'apporter quelques éclaircissements nouveaux sur les mécanismes de gélification en précisant les modalités de la transformation sol-gel en fonction des divers facteurs susceptibles d'intervenir dans ce processus.

Au point de vue expérimental, nous développerons spécialement le cas de la gélification de solutions aqueuses de gélatine que nous comparerons au comportement d'autres systèmes colloïdaux pouvant donner naissance à des gels.

Rappelons qu'un gel est surtout caractérisé par ses propriétés mécaniques: c'est un solide très facilement déformable et très élastique. Les gels colloïdaux, formés d'au moins deux constituants, correspondent à une seule phase macroscopique; par contre, ils sont hétérogènes à l'échelle submicroscopique, étant constitués de particules (ou de molécules) de tailles très différentes. L'un des constituants (en général, celui dont les particules sont les plus grosses ou les plus réactives) forme un ensemble plus ou moins rigide et plus ou moins continu qui retient l'autre et l'immobilise plus ou moins complètement. La gélification est le changement d'état physique caractérisé par le passage progressif de l'état de solution colloïdale sans élasticité notable à l'état de gel élastique.

Nous n'étudierons pas les propriétés des gels une fois formés, mais les modifications présentées au cours du temps par les systèmes gélifiables, entre le moment où la solution commence à évoluer vers le gel et le début de la prise en masse, et nous tenterons de préciser l'interprétation structurale de cette transformation dans un second article.

Matériel et méthode expérimentale

Les divers échantillons de gélatine que nous avons étudiés sont:

Echantillon A:

Gélatine Rousselot n° 9276 dont les caractéristiques sont les suivantes:

Cendres 1,1 %
Graisse: néant
p_H de la gélatine en solution: 7

Echantillon B:

Gélatine n° 9087: p_H de la gélatine en solution 6,3

Echantillon C:

Gélatine isoélectrique Rousselot:

p_H de la gélatine en solution 4,75

Echantillons de gélatine Kodak:

F_{74} de masse moléculaire 65 000
Z_1 de masse moléculaire 88 000
$1\,D_1$ de masse moléculaire 200 000

L'échantillon de gomme arabique utilisé était un produit à usage pharmaceutique que nous avons purifié en éliminant une grande partie des impuretés par centrifugation.

L'échantillon de formol est un produit commercial pour usage technique „Prolabo".

Comme dans nos précédentes recherches (1, 2, 3) les solutions étudiées sont préparées de la manière suivante: la gélatine est mise à gonfler dans l'eau pendant une quinzaine d'heures à environ 4°, puis chauffée à 40° C pendant une demi-heure. Les solutions ainsi obtenues sont brusquement refroidies à la température à laquelle on veut les étudier. C'est l'instant de cette trempe qui est pris comme origine des temps t d'évolution des solutions.

La méthode expérimentale utilisée pour étudier l'évolution des solutions est la mesure de l'angle d'extinction χ et de la biréfringence d'écoulement Δ $(= n_e - n_o)$ des solutions soumises à un écoulement laminaire. Ces mesures effectuées au cours du temps et pour différentes valeurs g du gradient de vitesse permettent de construire les courbes

$$\chi\,(g)_t = cte,\ \Delta\,(g)_t = cte,\ \chi\,(t)_g = cte,\ \Delta\,(t)_g = cte,$$

C'est par l'étude de la déformation de ces courbes en fonction de divers paramètres, dont dépend la gélification (température, concentration, p_H, force ionique . . .) que l'on obtient des renseignements sur les mécanismes de la gélification.

Remarquons dès maintenant qu'il n'est pas certain à priori que la méthode de mesure elle-même ne perturbe pas le processus normal de gélification; la durée pendant laquelle la solution est soumise à l'action du gradient de vitesse et la valeur de celui-ci peuvent éventuellement agir sur la vitesse de gélification. Pour réduire le plus possible cette perturbation et pour que les résultats relatifs aux diverses solutions soient comparables entre eux, les mesures ont toujours été effectuées à des intervalles de temps égaux (de 20 en 20 minutes) et en ne soumettant à l'écoulement les systèmes que pendant un temps relativement très court (3 minutes).

Effet Maxwell des solutions en cours d'évolution

L'allure générale des courbes

$$\chi\,(g)_t = cte,\ \Delta\,(g)_t = cte,\ \chi\,(t)_g = cte,\ \Delta\,(t)_g = cte.$$

a été décrite en détail dans une précédente publication (3). Les figures 1 à 4 donnent un exemple caractéristique de chacun de ces types de courbes. Rappelons seulement que l'on distingue nettement deux phases successives dans la variation de χ et de Δ en fonction du temps (sous gradient constant) et que la position du point de changement de régime dépend de la valeur du gradient de vitesse. Le point anguleux de la courbe $\Delta\,(t)$ correspond à l'apparition de la rigidité. Rappelons aussi que la forme des courbes $\chi\,(g)$ et $\Delta\,(g)$ pour une durée d'évolution donnée est différente selon que

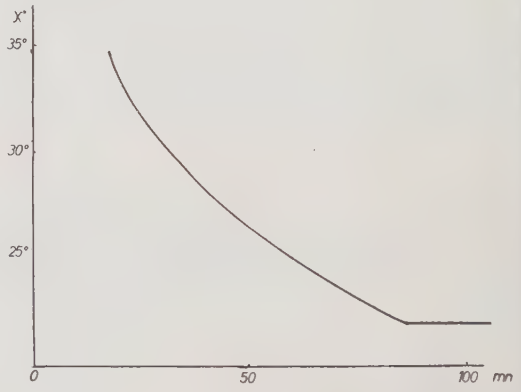


Fig. 1. Variation de l'angle d'extinction en fonction du temps: p_H 7, $c = 1{,}26\%$, $T = 22°$, $g = 490\ sec^{-1}$.

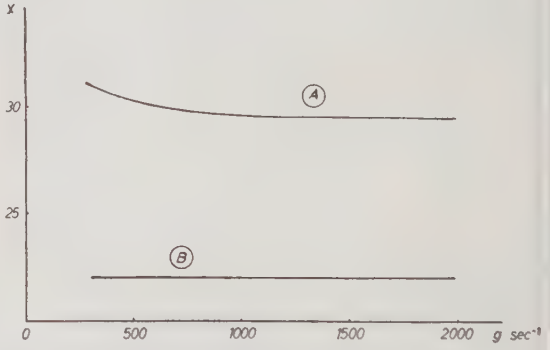


Fig. 2. Variation de l'angle d'extinction en fonction du gradient de vitesse: p_H 7, $c = 1{,}26\%$, $T = 20°$,
a) $t =$ 20 minutes
b) $t =$ 100 minutes

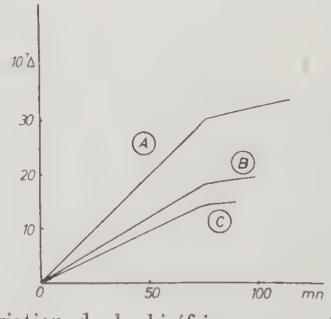


Fig. 3. Variation de la biréfringence en fonction du temps: p_H 7, $c = 1{,}26\%$, $T = 20°$ C
a) $g = 1750\ sec^{-1}$
b) $g = 750\ sec^{-1}$
c) $g = 300\ sec^{-1}$

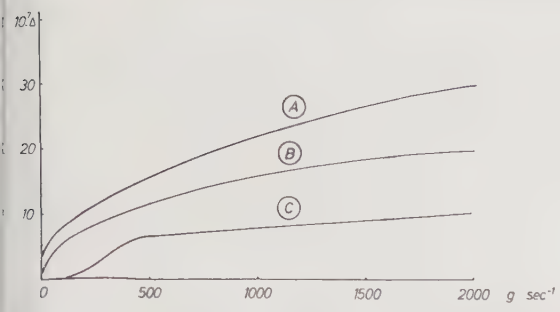


Fig. 4. Variation de la biréfringence en fonction du gradient de vitesse: p_H 7, $c = 1{,}26\%$, $T = 22°$,
a) $t = 140$ minutes
b) $t = 100$ minutes
c) $t = 50$ minutes

l'on est dans l'une ou l'autre des phases de l'évolution en fonction du temps.

Peut-on à partir de ces données définir une vitesse de gélification?

Il y a lieu de distinguer entre les processus caractérisés par les deux phases successives de variation de $\Delta\ (t)$ et de définir une vitesse pour chacun d'eux.

Dans la phase de variation linéaire de $\Delta\ (t)$ on peut considérer que la vitesse d'évolution du système est proportionnelle à $\Delta\ (t)/t$ (pour un gradient donné).

Par contre dans la seconde phase, il serait sans doute préférable de considérer la variation de la rigidité en fonction du temps. Il a été montré en effet (4) qu'à partir du moment où la rigidité apparaît, c'est une fonction linéaire sur un assez grand intervalle de temps.

Rappelons que des phases successives dans l'évolution sol-gel ont aussi été mises en évidence avec des systèmes minéraux tels que pentoxyde de vanadium, hydroxyde de chrome, silicate de fer ou borate de zinc pour lesquels on observe, pour la viscosité, une phase de variation linéaire suivie d'une phase de variation exponentielle précédant la prise en masse (5).

Action de la température

Nous avons suivi l'action de la température sur toutes les solutions de gélatines étudiées dans ce travail. Il en ressort comme règle générale qu'une élévation de température, tout au moins lorsque celle-ci est comprise entre 15 et 40° ralentit l'évolution vers le gel, aussi bien pour la gélatine seule que pour tous les mélanges étudiés.

Pour fixer quantitativement l'influence de la température, nous l'avons étudiée d'une façon systématique sur des solutions aqueuses de gélatine A à 1,26 % et à p_H 7 pour des températures variant entre 18 et 25°.

1°) Variation de l'angle d'extinction (fig. 5).

Lorsque la température s'élève, la durée de la première phase de variation de $\chi\ (t)$ devient de plus en plus grande; pour une température suffisamment élevée, la seconde phase d'évolution de χ disparaît (compte tenu de la durée des expériences). Par exemple, χ varie de 45° à 29° en 300 minutes pour $g = 770$ sec^{-1} à $T = 25°$. Au contraire, pour des températures inférieures à 22°, la première phase d'évolution de χ devient de plus en plus brève (25 minutes à 18°), mais les valeurs extrêmes de χ restent les mêmes qu'à 22°. En outre, dans la seconde phase d'évolution de χ, les valeurs de cet angle deviennent instables pour les basses températures: on observe au cours de la mesure une augmentation de la valeur de cet angle (de l'ordre de 4° par exemple).

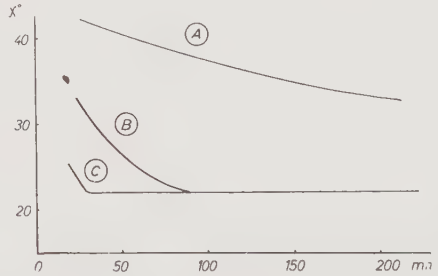


Fig. 5. Action de la température sur la variation de l'angle d'extinction en fonction du temps: p_H 7, $c = 1{,}26\%$, $g = 770$ sec^{-1}
a) $T = 25°$
b) $T = 22°$
c) $T = 18°$

Signalons également que durant cette seconde phase d'évolution pour des températures suffisamment basses, χ peut devenir fonction croissante de g. C'est ainsi qu'à 18°, χ augmente de 2° lorsque g passe de 300 à 1800 sec^{-1}. Par contre, pour des températures élevées, de même que la phase $\chi\ (t) = \text{Cte}$ disparaît, le domaine $\chi\ (g) = \text{Cte}$ disparaît également et l'on a constamment χ fonction décroissante de g.

2°) Variation de la biréfringence.

Les courbes $\Delta\ (g)$ ont des pentes d'autant plus grandes que la température est plus basse. Néanmoins, tandis que la variation de Δ est linéaire entre 300 et 1800 sec^{-1} à $T = 20°$, la courbe $\Delta\ (g)$ est concave vers le bas dans le même intervalle de gradient à 18°. D'une façon générale (fig. 6), pour g et t donnés, l'abaissement de la tempéra-

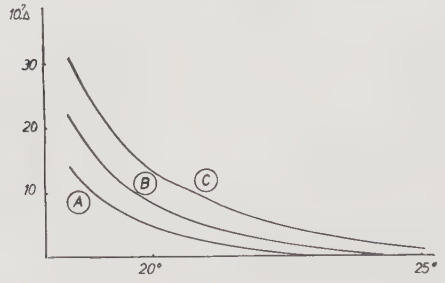


Fig. 6. Action de la température sur la biréfringence: p_H 7, $c = 1{,}26\%$, $t = 20$ mn
a) $g = 300\ sec^{-1}$
b) $g = 750\ sec^{-1}$
c) $g = 1750\ sec^{-1}$

ture se traduit par une augmentation de la biréfringence. Si l'élévation de la température ralentit la gélification de substances telles que la gélatine, le chlorure de polyvinyle ou l'acétate de cellulose il n'en est évidemment pas de même pour un grand nombre de systèmes. C'est ainsi que la formation des gels de silice (6) ou de silicate de fer (7) est favorisée par l'élévation de la température. Bien plus, dans le cas des protéines du sérum, l'action de la température dépend du domaine de concentration et de p_H: certains gels se forment par refroidissement et d'autres par élévation de température, certaines de ces transformations sont réversibles et d'autres irréversibles (8). L'études de ces comportements ont permis à Barbu et Macheboeuf de conclure que la gélatine (qui est une protéine chauffée) ne se distingue des autres protéines chauffées que par l'étendue des zones de p_H et de concentration dans lesquelles elle donne des gels fusibles à chaud.

Action de la concentration en gélatine

Dans l'intervalle de concentration 0,5 à 6 % on a toujours observé qu'une augmentation de concentration en gélatine accélère la vitesse d'évolution du gel, toutes les autres grandeurs définissant l'état des solutions étant maintenues constantes.

L'allure des courbes $\chi\,(g)$, $\Delta\,(g)$, $\chi\,(t)$, $\Delta\,(t)$ à une température et à une concentration données est la même que pour une solution moins concentrée mais à une température plus basse, sans pour cela qu'on ait pu établir une correspondance numérique précise entre une augmentation de concentration à température constante et un abaissement de température à concentration constante (3).

D'autre part, le sens de l'action de certains corps comme le formol et l'alun de chrome sur l'évolution des solutions dépend essentiellement de la concentration en gélatine comme nous le verrons plus loin.

L'existence d'une concentration seuil (fonction de la température, du p_H, de la concentration en sel, ...) permettant la prise en masse s'impose évidemment pour tout système gélifiable. Elle a été bien mise en évidence par exemple pour la gélification des protéines du sérum.

Sous l'action des acides ou des bases (9) et des alcools (10), on peut de même, lorqu'il n'y a pas prise en masse, caractériser en fonction la température, du p_H, de la concentration en sel ...., les concentrations seuils nécessaires pour l'apparition de la première phase (apparition d'une variation de la biréfringence d'écoulement au cours du temps) avec toutefois cette restriction que la détection du début de la première phase dépend évidemment de la sensibilité de la méthode de mesure.

Il est évidemment superflu de remarquer qu'indépendemment des vitesses de gélification, les propriétés des gels varient très largement avec la concentration; rappelons simplement que, pour la gélatine, la rigidité varie rapidement avec la concentration (11, 12) tandis que le pouvoir rotatoire est proportionnel à C (13).

Influence de la masse moléculaire

Nous avons examiné des gélatines Kodak fractionnées par coacervation (14) dont les masses moléculaires sont respectivement de 65.000, 88.000, 200.000 (les échantillons ont été procurés par Mr. Pouradier).

Les solutions sont examinées au p_H isoélectrique (4,7). Comme elles absorbent considérablement la lumière lors de leur évolution vers le gel nous les avons étudiées à 25° et pour des concentrations de 1 %.

On constate, d'une façon générale, une indépendance de l'évolution de χ et de Δ par rapport à la masse moléculaire (dans les limites de la précision des mesures).

Pour des températures plus basses, on retrouve les deux phases successives de l'évolution, et les courbes $\chi\,(t)$ et $\Delta\,(t)$ ont la même forme que celles obtenues avec des gélatines non fractionnés.

On a vérifié que pour des températures voisines de 40°, les solutions de toutes ces gélatines ne présentent aucune biréfringence d'écoulement mesurable dans les limites de gradients utilisées.

La rigidité des gels obtenus est également indépendante de la masse moléculaire

entre 40.000 et 200.000. Toutefois, si les gélatines étudiées sont dégradées et contiennent des particules de faible poids moléculaire, la rigidité croit avec la valeur moyenne du poids moléculaire (11).

D'autre part, le point de fusion des gels dépend notablement de la masse moléculaire; ainsi que l'a montré Pouradier (16), avec les gélatines étudiées, on a sensiblement $Tf = 28{,}4 - 4{,}36 \cdot 10^9/M\ 1{,}83$; de même, la viscosité intrinsèque des solutions de gélatine qui n'évoluent pas vers le gel (température élevée) dépend de la masse moléculaire (16).

Rôle de la pression

Toute notre étude a été faite, à pression atmosphèrique. Des travaux récents (17) ont montré que le domaine d'existence du gel de gélatine dépend grandement de la pression dont l'action favorise ou inhibe la gélification selon sa valeur, tandis que pour les γ pseudo-globulines, par exemple, la pression n'a jamais d'action liquéfiante (18).

Influence du p_H:

L'influence des variations de p_H sur la transformation sol-gel de la gélatine a été étudiée d'une façon systématique indépendemment de tout effet de sel. Pour cela, nous avons fait varier le p_H, sans avoir recours à des tampons, mais uniquement en ajoutant de l'acide chlorhydrique ou de la soude. Nous avons éxaminé des solutions à 1,26 % de gélatine A évoluant à 20°, les concentrations d'acide chlorhydrique ou de soude variant entre $M/10$ et $M/10^6$. Par suite de l'effet tampon de la gélatine, le processus de gélification est à peu près indépendant de la concentration d'acide ou de base tant que celle-ci est inférieure à $M/10^3$.

Pour des concentrations supérieures à $M/10^3$; la gélification est considérablement ralentie. L'action d'un acide ou d'une base est dissymétrique pour des concentrations supérieures à $N \cdot 10^{-3}$. Du côté acide, l'allure générale des courbes $\chi\ (t)$, $\chi\ (g)$, $\Delta\ (t)$, $\Delta\ (g)$ demeure la même que pour la gélatine au point isoélectrique et on note seulement une décroissance progressive de la vitesse de gélification lorsque le p_H diminue. Pour des concentrations égales de soude ($N \cdot 10^{-2}$ par exemple), le comportement est assez nettement différent. On constate que sous gradient constant, χ croît au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur qui demeure constante ensuite. En outre, au début de l'évolution, χ est une fonction croissante de g.

La figure 7 donne des valeurs de Δ pour une série de solutions à différents p_H, tous les autres facteurs étant les mêmes.

On constate que la variation du comportement de la gélatine en fonction du p_H est relativement simple. Il n'en est plus de même lorsqu'il s'agit de la gélification d'autres protéines telles que la caséine (19, 20) et surtout avec les protéines du sérum (8, 21) pour lesquelles l'action du p_H dépend considérablement de la température et de la concentration saline. Même la première phase de l'évolution de ces protéines est très sensible à la valeur du p_H (22, 23, 24).

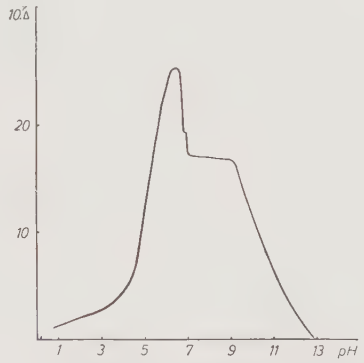


Fig. 7. Action du p_H sur la biréfringence: $c = 1{,}26\%$, $T = 20°$, $t = 70$ mn, $g = 500$ sec^{-1}

Action des sels

Nous avons étudié l'action des sels suivants: ClNa, $ClNH_4$, INa, NO_3Na, Cl_2Ca, Cl_3Al, SO_4Na_2, $SO_4(NH_4)_2$, FNa, SO_4K_2 $(SO_4)_3Cr_2$, 12 H_2O et de mélanges tampons acétate, borate, phtalate, phosphate sur des solutions aqueuses de gélatine C de concentrations comprises entre 1,26 % et 6 % et à différents p_H.

Parmi ces sels, la plupart ralentissent l'évolution vers le gel et ceci à partir de concentrations seuils dépendant de leur nature et de la concentration en gélatine; l'action de ces sels est d'autant plus marquée que leur concentration est plus grande. C'est ainsi que se comportent ClNa, $ClNH_4$, INa, NO_3Na, Cl_2Ca, le mélange PO_4Na_3 M/2 acide chlorhydrique tel que $p_H = 4{,}7$.

Par exemple, pour $c = 1{,}5$ %, $p_H = 4{,}6$, $T = 25°$, $g = 1740$ sec^{-1}, $t = 120$ minutes, on a $\chi = 39°$, $\Delta = 0{,}5 \cdot 10^{-7}$ avec ClNa M; $\chi = 37°5$, $\Delta = 0{,}8 \cdot 10^{-7}$ avec $ClNH_4$ M et aucune biréfringence observable avec INaM et NO_3Na M, tandis qu'en absence de sel

$\chi = 24°$ et $\Delta = 8{,}3 \cdot 10^{-7}$; pour $c = 1{,}5$ %, $p_H = 8{,}3$ (tampon borate M/66), $T = 20°5$, $g = 740$ sec^{-1} et $t = 50$ minutes, avec Cl_2Ca M/100, $\chi = 24°$, $\Delta = 10 \cdot 10^{-7}$, et avec HCl M/100, $\chi = 28°$ et $\Delta = 4 \cdot 10^{-7}$.

Dans tous les exemples qui précédent, le ralentissement de l'évolution a lieu quelle que soit la concentration du sel au dessus de la concentration seuil d'action. Par contre avec d'autres sels, tels que $SO_4(NH_4)_2$, SO_4Na_2, FNa il n'y a ralentissement que pour les faibles concentrations et dès que l'on a atteint une certaine valeur de la concentration saline, l'évolution est accélérée.

Par exemple, $c = 1{,}5$ %, $p_H = 4{,}7$, $g = 1740$ sec^{-1}, $T = 25°$, $t = 30$ minutes, sans sel $\chi = 34°$, $\Delta = 4 \cdot 10^{-7}$; avec $SO_4(NH_4)_2$ M/100 $\chi = 37°5$, $\Delta = 2 \cdot 10^{-7}$; avec M/10 $\chi = 40°$, $\Delta = 1{,}7 \cdot 10^{-7}$; avec 3 M/10 $\chi = 34°$, $\Delta = 5{,}3 \cdot 10^{-7}$; avec M/2 $\chi = 25°$, $\Delta = 16 \cdot 10^{-7}$.

L'accélération est encore plus marquée avec SO_4Na_2 qu'avec $SO_4(NH_4)_2$. C'est ainsi que pour $c = 1{,}5$ %, $p_H = 4{,}7$, $T = 25°$, $g = 740$, $t = 10$ minutes, avec SO_4Na_2 M/2, $\chi = 22°$, $\Delta = 8{,}6 \cdot 10^{-7}$; avec $SO_4(NH_4)_2$ M/2, $\chi = 30°$, $\Delta = 3 \cdot 10^{-7}$.

De même, à force ionique égale, le fluorure de sodium accélère davantage que le sulfate d'ammonium. Ainsi pour $c = 1{,}5$ %, $p_H = 5{,}5$, $T = 25°$, $g = 740$, $t = 14$ minutes, avec FNa M, $\chi = 23°$, $\Delta = 10{,}3$ 10^{-7} tandis qu'avec $SO_4(NH_4)_2$ M/2, $\chi = 30°$, $\Delta = 4{,}3 \cdot 10^{-7}$.

Une mention spéciale est à faire pour l'alun de chrome. En effet, ainsi que nous l'avons signalé précédemment, le comportement de ce sel dépend non seulement de sa propre concentration, mais de celle de la gélatine. Pour des concentrations faibles en gélatine, on observe pour les concentrations d'alun étudiées ($<$ M/250 à cause de l'intensité de la coloration) un certain ralentissement. Ainsi pour $c = 1{,}5$ %, $p_H = 4{,}7$, $T = 21°5$, $g = 1740$, $t = 100$ minutes, avec alun $\leqslant$ M/1000, $\chi = 33°$, $\Delta = 2 \cdot 10^{-7}$; avec alun M/500, $\chi = 36{,}5°$, $\Delta = 1{,}3 \cdot 10^{-7}$; avec alun M/250, $\chi = 38°$, $\Delta = 1{,}3 \cdot 10^{-7}$. Par contre, pour $c = 6$ %, $p_H = 4{,}7$, $T = 30°$, $g = 1740$, $t = 150$ minutes, en l'absence d'alun, $\chi = 36°5$, $\Delta = 1{,}3 \cdot 10^{-7}$, avec alun M/250, $\chi = 29°$, $\Delta = 2{,}7 \cdot 10^{-7}$. Indiquons en outre que les gels obtenus avec la gélatine en présence d'alun $\geqslant$ M/500 ne sont pas fusibles à p_H 4,7, tandis que ceux obtenus dans les mêmes conditions à p_H 3,5 (tampon phtalate) ou 8,3 (tampon borate) le sont. Signalons que d'une façon générale, l'action des électrolytes sur la vitesse d'évolution de la gélatine est qualitativement indépendante de la valeur du p_H entre 3 et 10.

Signalons en outre des particularités relatives à certains sels. Avec la gélatine C (p_H 4,7, $c = 1{,}5$ %) $Ca\,Cl_2$ entraine un ralentissement notable de la gélification dès M/10. On sait d'autre part qu'en présence des $Ca\,Cl_2$ 4 M, la gélatine isoélectrique ne se gélifie pas; or bien qu'en absence de tampon l'adjonction de Cl_2Ca 4 M fasse descendre le p_H à 3,15, à ce p_H, en l'absence de sel, la gélification se produit.

Le comportement des tampons phosphates diffère selon leur composition. C'est ainsi que pour $c = 1{,}5$ %, $g = 1740$, $t = 100$ mn, $T = 25°$ on observe avec la gélatine isoélectrique, en absence de tampon, $\chi = 24{,}5$, $\Delta = 8{,}7 \cdot 10^{-7}$. Par contre, si on est en présence de PO_4Na_3 M/2, + acide chlorhydrique tel que $p_H = 4{,}7$, on observe un ralentissement de l'évolution: $\chi = 34°5$ et $\Delta = 4{,}6 \cdot 10^{-7}$; si on est en présence de PO_4H_2Na M/2 + potasse telle que $p_H = 4{,}7$ on observe une accélération de l'évolution: $\chi = 23°$ et $\Delta = 27 \cdot 10^{-7}$. Pour les systèmes gélatine + chlorure d'aluminium + soude tels que $p_H = 4{,}8$ on constate un changement de forme des courbes $\chi\,(g)$, χ devient une fonction croissante de g ($\Delta\,(g)$ restant normal) pour des concentrations suffisantes en Cl_3Al (de l'ordre de M/100). Pour les mêmes concentrations on n'observe pas d'action à p_H 3,5.

Rappelons que l'action simultanée des sels neutres et des tampons phosphates et acétates sur des gélatines déminéralisées présente de nombreuses singularités qui ont été précisées dans un précédent travail (3).

Si peu d'études ont été faites sur l'action des électrolytes sur la gélification de la gélatine, par contre, d'assez nombreux travaux sont relatifs à l'action des électrolytes sur les propriétés des gels de gélatine (25, 26). Au contraire, l'action des électrolytes sur la gélification d'autres systèmes a été relativement très étudiée; il en est ainsi pour les protéines du sérum (27), de la légumine (28), de l'alumine (29), des silicates, phosphates, arséniates et borates de fer et de chrome (30), de l'oxyde graphitique (31), de l'acide polyacrylique (32), des pectinates (33, 34) etc. . . . . En outre, une étude très systématique de l'action orientante des électrolytes lors de la croissance des gels a été faite par H. Thiele et ses collaborateurs (35, 36, 37, 38). Il semble

que le rôle des électrolytes dans la première phase de l'évolution sol-gel n'ait été examiné que dans le cas de certaines protéines du sérum (24, 39).

Action des Polyélectrolytes

Il est intéressant de comparer au comportement d'électrolytes simples celui d'un polyélectrolyte tel que la gomme arabique. On constate qu'il est notablement différent. C'est ainsi que dans des conditions telles que la gélatine seule présente la première phase de l'évolution de l'angle d'extinction, on constate que si on ajoute de la gomme arabique au système, la vitesse de cette évolution est accrue. Par exemple, avec une solution de gélatine à 4,5 % à 30° et p_H 4,7, pour un gradient de 740 sec^{-1}, au bout de 14 minutes, l'angle χ est de 34°, tandis que dans les mêmes conditions, mais en présence de 2 % de gomme arabique, l'angle d'extinction est égal à 29°5. Bien plus, avec certains mélanges de ces deux polyélectrolytes on observe la première phase de l'évolution vers le gel pour des températures bien supérieures à celles qui donnent cette évolution avec la gélatine seule. Par exemple, tandis qu'on ne constate pas d'évolution à 30° avec une solution de gélatine à 1,5 % et à p_H 4,7, on trouve en présence de seulement 0,042 % de gomme arabique un angle d'extinction égal à 32° pour un gradient de 1750 sec^{-1} au bout de 50 minutes. Les propriétés de la gélatine sont donc profondément modifiées par la présence de la gomme arabique, ce qui est à rapprocher du comportement bien connu du système gélatine + gomme arabique au point de vue des équilibres de phase. On sait en effet que les solutions de ces mélanges se séparent en deux phases liquides transparentes dans certaines conditions de concentrations, de p_H et de température (40, 41).

Il était donc intéressant de voir comment variaient les propriétés des solutions en fonction des concentrations et des p_H et de voir en particulier s'il y a des changements importants des propriétés d'évolution lorsqu'on s'approche des concentrations et des p_H entraînant la démixtion.

Il était donc nécessaire de préciser pour les échantillons de gélatine et de gomme arabique utilisés (gélatine *C*) les frontières du domaine de démixtion. C'est pourquoi nous avons construit une partie des diagrammes de phase gélatine + gomme arabique + eau à divers p_H.

La figure 8 donne les frontières du domaine de démixtion pour les p_H 3,5, 4 et 4,7 à 40°. Nous avons choisi cette température pour être certains d'éviter à la fois une hydrolyse appréciable des constituants et la gélification possible du système avant que l'équilibre de phase ne soit établi. Nous avons d'ailleurs vérifié qu'entre 30 et 50° il n'y avait pas de modification notable du diagramme. Au dessus de p_H 4,8 il n'y a plus séparation en deux phases.

Si on examine les solutions contenant une concentration constante de gélatine et des concentrations croissantes de gomme arabique, c'est à dire si, sur le diagramme, on se déplace parallèlement à l'axe des concentrations en gomme arabique, on constate la succession de divers aspects: les solutions sont d'abord transparentes, puis de plus en plus troubles jusqu'à la première concentration de démixtion, puis au delà de la

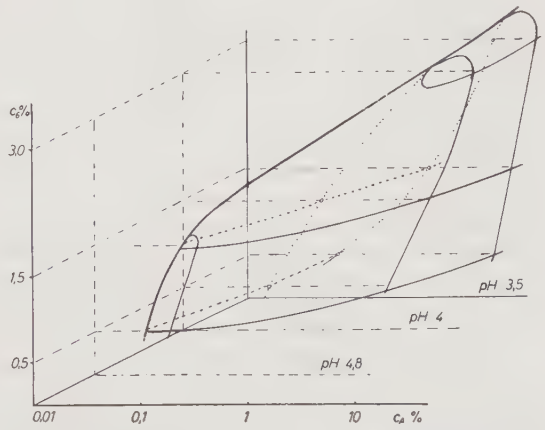


Fig. 8. Domaine de démixtion du système eau + gomme arabique + gélatine: $T = 40°$, C_c = concentration en gélatine, C_A = concentration en gomme arabique

seconde concentration de démixtion, les solutions d'abord troubles deviennent de plus en plus claires, puis complètement transparentes. On peut ainsi délimiter autour du domaine de démixtion une zone dans laquelle les solutions sont toujours troubles. La figure 9 donne la forme de cette zone pour le p_H 3,5.

Si l'on centrifuge les solutions de la zone de turbidité, on constate qu'il y a séparation en deux phases: l'une parfaitement claire et l'autre liquide très visqueuse. Ce qui distingue donc ces solutions des systèmes pour lesquels il y a séparation en deux phases est que la phase inférieure ne se rassemble pas spontanément mais reste dispersée à l'état de gouttelettes submicroscopiques.

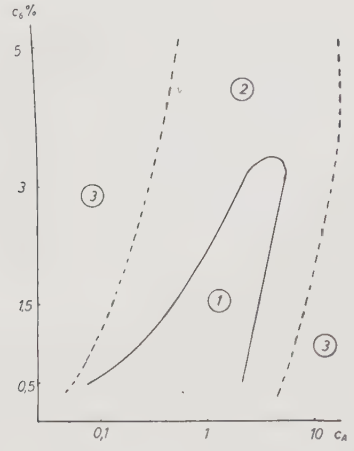


Fig. 9. Domaine de démixtion à p_H 3,5, $T = 40°$
1 Domaine de séparation en deux phases
2 Domaine de turbidité
3 Domaine de transparence, C_g = concentration en gélatine, C_A = concentration en gomme arabique

Pour étudier par la technique de la biréfringence l'effet de la composition des mélanges gélatine-gomme arabique, nous avons effectué les mesures à 30° et p_H 4,7 en maintenant constante la concentration en gélatine ($c = 1{,}5$ %) et en faisant varier la concentration en gomme arabique de 0,01 % à 10 %.

Pour ces systèmes les courbes $\chi\,(g)$, $\Delta\,(t)$ présentent presque toujours des allures assez différentes de celles que nous avons décrites pour la gélatine seule en présence d'électrolytes minéraux.

L'amplitude relative des variations de χ en fonction de g est beaucoup plus grande que dans le cas de la gélatine seule et celà d'autant plus qu'on est plus près de la zone de turbidité ainsi qu'on le constate dans les premières lignes du tableau 1. En outre pour des concentrations en gomme arabique supérieures à 5 % et pour des durées d'évolution suffisantes, la forme de la courbe $\chi\,(g)$ est complètement modifiée: $\chi\,(g)$ devient une fonction croissante de (g). Par contre l'allure de $\Delta\,(g)$ est toujours celle ordinairement rencontrée.

Les courbes $\Delta\,(t)$ sont encore des droites, mais qui ne passent plus par l'origine dès que la concentration en gomme arabique atteint 0,25 %, ce qui indique que dès l'instant de la trempe la solution présente de la biréfringence d'écoulement. Pour les très grandes concentrations en gomme arabique, cette biréfringence demeure constante au cours du temps et ne dépend que du gradient de vitesse. On voit sur les courbes $\chi\,(t)$ correspondantes qu'il existe au moment de la trempe des angles d'extinction différents de 45°. Pour des concentrations de gomme arabique supérieures à 1 % les angles d'extinction correspondants à des valeurs élevées du gradient de vitesse sont à peu près indépendants du temps.

Tableau 1

C_A = concentration en gomme arabique; Gélatine (C); $c = 1{,}5\%$; $T = 30°$ C

durée d'évolution			20	50	100	150	200
C_A%	g_{sec}^{-1}		mn	mn	mn	mn	mn
0,012	300	χ	—	—	—		
		$\Delta \cdot 10^7$	—	—	—		
	750	χ	—	44°5	38°5		
		$\Delta \cdot 10^7$	—	—	0,7		
	1750	χ	42°5	38°5	33°5		
		$\Delta \cdot 10^7$	0,33	0,66	1,6		
0,042	300	χ	—	43°5	37°5	32°	
		$\Delta \cdot 10^7$	—	0,33	0,5	0,7	
	750	χ	41°	35°	31°	29°	
		$\Delta \cdot 10^7$	0,5	0,8	1	1,5	
	1750	χ	34°	32°	29°	26°5	
		$\Delta \cdot 10^7$	1	1,7	2,3	3	
0,045	Zone de turbidité intense						
0,20							
0,25	300	χ	41°	34°5	27°		
		$\Delta \cdot 10^7$	0,7	1,3	2		
	750	χ	33°	28°	24°		
		$\Delta \cdot 10^7$	1,7	2,6	4		
	1750	χ	29°	25°	23°		
		$\Delta \cdot 10^7$	3,6	5,3	7		
1,00	300	χ	—	—	—	44°	
		$\Delta \cdot 10^7$	—	—	—	0,33	
	750	χ	44°5	43°5	41°5	38°5	
		$\Delta \cdot 10^7$	0,66	1	1,2	1,5	
	1750	χ	39°5	38°5	37°5	35°5	
		$\Delta \cdot 10^7$	1,7	2,1	2,6	3,1	
5,00	300	χ	38°	38°	38°	38°	38°
		$\Delta \cdot 10^7$	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66
	750	χ	36°5	35°5	35°	35°	35°
		$\Delta \cdot 10^7$	1	1,7	1,8	1,9	2
	1750	χ	34°5	34°2	34°	33°7	33°5
		$\Delta \cdot 10^7$	2,3	2,6	3,1	3,6	4
10,00	300	χ	30°5	27°	24°	22°5	21°5
		$\Delta \cdot 10^7$	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66
	750	χ	29°5	28°	28°	28°	28°
		$\Delta \cdot 10^7$	2	2	2	2	2
	1750	χ	30°	30°5	30°5	30°5	30°5
		$\Delta \cdot 10^7$	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3

Le tableau 1 résume le comportement des mélanges gélatine-gomme arabique. L'influence de la concentration en gomme arabique sur les propriétés des solutions ressort très nettement si on a construit les courbes $\chi\,(c)$ et $\Delta\,(c)$ des variations, en fonction de la concentration en gomme arabique, de l'angle d'extinction et de la biréfringence d'écoulement relatives à un gradient de vitesse et une durée d'évolution donnés (fig. 10). On voit sur ces courbes qu'on peut distinguer deux régions de comportements différents selon que la concentration en gomme arabique est supéri-

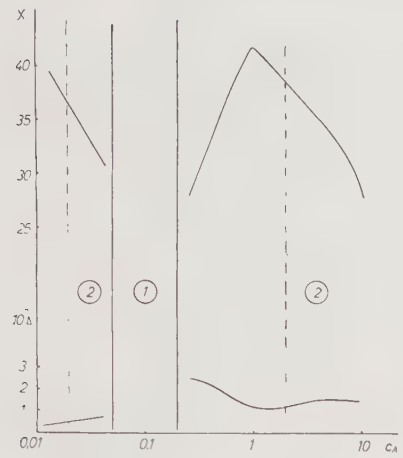


Fig. 10. Variation de χ et Δ en fonction de la concentration en gomme arabique. Concentration en gélatine 1,5%, $T = 30°$, p_H 4,7, $t = 100$ minutes, $g = 740$ sec^{-1}
1 limite de la zone de turbidité à 40°
2 limite de cette zone à 4°

eure ou inférieure à 1 %. On remarque que la zone de démixtion est à l'intérieur de la région des faibles concentrations et que dans cette région le comportement est à peu près symétrique par rapport à cette zone de démixtion.

Action des non-électrolytes

Action de l'alcool. Nous avons étudié l'action de l'alcool éthylique sur des solutions à 1,5 % en gélatine *C* à p_H 4,8. Bien que l'alcool soit miscible en toutes proportions à l'eau, nous n'avons pu, à la température des expériences (22° C), étudier de solutions contenant plus de 10 cm³ d'alcool pour un volume total de 50 cm³, au delà de cette concentration, les solutions deviennent trop opaques.

La forme générale des courbes χ (t), Δ (t), χ (g), Δ (g) est conservée. L'action de l'alcool se manifeste par le fait que pour une même valeur des paramètres définissant les conditions d'évolution, l'angle χ est une fonction décroissante de la concentration en alcool; il en est de même de l'intensité de la biréfringence. Par exemple, pour $c = 1,5$ %, $T = 22°$, $t = 31$ mm, $g = 740$ sec^{-1}

a) sans alcool, $\chi = 23°\,5$, $\Delta = 13,6 \cdot 10^{-7}$
b) 10 % alcool en volume: $\chi = 23°5$, $\Delta = 11,3 \cdot 10^{-7}$
c) 20 % alcool en volume: $\chi = 21°5$, $\Delta = 7,6 \cdot 10^{-7}$.

D'autre part, on a remarqué que les gels obtenus étaient d'autant moins rigides et d'autant plus opaques que la concentration en alcool était plus grande; pour une certaine valeur de celle-ci, la gélatine précipite.

Action de la glycérine

Nous avons étudié l'action de la glycérine sur des solutions de gélatine *C* à 1,5 % à des p_H voisins de celui de l'isoélectrique (4,8), (p_H de la glycérine à 97 %, 6,4). Toutes les valeurs des paramètres caractérisant l'évolution étant les mêmes, lorsque la concentration en glycérine augmente, les valeurs de χ décroissent; par contre, les valeurs de Δ augmentent dans les mêmes conditions: ainsi, pour $c = 1,5$ %, $T = 30°$, $t = 15$ minutes, $g = 1140$ sec^{-1}, on a:

a) sans glycérine, p_H 4,8, $\eta_{solvant} = 0,84$, χ et Δ non mesurables,
b) 20 % glycérine (en volume), p_H 4,82, $\eta_{sol} \simeq 3$, $\chi = 42°5$, $\Delta = 0,8 \cdot 10^{-7}$;
c) 40 % glycérine, p_H 5, $\eta_{sol} \simeq 7$, $\chi = 27°5$, $\Delta = 5 \cdot 10^{-7}$;
d) 60 % glycérine, $p_H = 5,1$, $\eta_{sol} \simeq 25$, $\chi = 24°5$, $\Delta = 8 \cdot 10^{-7}$.

(η_{sol} est la viscosité en centipoises du solvant eau + glycérine.)

D'autre part en étudiant une solution à 1,5 % de gélatine *C* à 80 % de glycérine, à $T = 40°$, on constate que la solution s'organise au cours du temps, alors qu'en l'absence de glycérine, ceci ne se produit pas. Ainsi, pour $g = 740$ sec^{-1}, $t = 30$ minutes, $\chi = 35°$, $\Delta = 1,2 \cdot 10^{-7}$; $t = 150$ minutes, $\chi = 30°5$, $\Delta = 3 \cdot 10^{-7}$.

L'action accélératrice se manifeste de la façon suivante: si l'on prépare deux solutions de gélatine de même concentration en volume mais dont l'une est plus concentrée que l'autre en glycérine, la rigidité apparaît d'abord dans celle qui est la plus concentrée en glycérine.

Action de l'urée

Nous avons étudié l'effet de l'urée sur des solutions de 1,5 % de gélatine évoluant à 21°5, et ceci pour trois valeurs du p_H: 3,3 — 4,8 — 10,2 à des concentrations variant de M/4 à M. La forme générale des courbes χ (g), Δ (g) n'est pas modifiée. Pour des concentrations en urée inférieures à M/10, l'évolution est pratiquement la même qu'en absence d'urée, mais pour des concentrations supérieures à M/4, la gélification est notablement ralentie. Il semble qu'en aucun cas les solutions ne présentent de biréfringence d'écoulement au moment de la trempe. En fait, la concentration seuil d'action de l'urée dépend du p_H. De plus, en

absence de tampon, le p_H varie légèrement avec la concentration en urée.

a) p_H isoélectrique.

Pour $c_{urée}$ = M/4 (p_H 4,8), χ (t) est presque identique à χ (t) pour la gélatine seule, par contre Δ (t) varie plus lentement et est légèrement concave vers le haut. La première phase de décroissance de χ est achevée au bout de 40 minutes. Pour $c_{urée}$ = M/2 (p_H 4,85) la première phase de décroissance de χ (t) s'étend sur 90 minutes et les courbes Δ (t) conservent la même allure que précédemment. Pour $c_{urée}$ = M (p_H 4,95) la première phase de décroissance de χ est très supérieure à 160 minutes et la biréfringence pour le plus faible gradient (300 sec^{-1}) n'apparaît qu'au bout de 60 minutes.

b) à p_H 10,2 (NaOH, M/100).

Sans urée, la première phase de décroissance de χ n'est pas achevée au bout de 250 minutes. La biréfringence pour le gradient 300 sec^{-1} n'apparaît qu'au bout de 50 minutes; ensuite la croissance de Δ (t) est linéaire. Pour $c_{urée}$ = M/4, χ (t) décroît déjà notablement moins vite que précédemment. La biréfringence pour g = 300 sec^{-1} n'apparaît qu'au bout de 60 minutes; pour $c_{urée}$ = M/2 elle n'apparaît qu'au bout de 110 minutes.

c) à p_H 3,25 (HCl M/100).

A ce p_H, la vitesse de gélification sans urée est déjà considérablement ralentie. L'addition d'urée M/4 (p_H 3,3) réduit de façon importante cette vitesse; pour $c_{urée}$ M/2 (p_H 3,4) le ralentissement n'est que légèrement plus marqué que pour M/4.

Le tableau 2 donne les ordres de grandeurs de l'action de l'urée.

Tableau 2

Gélatine (C): c = 1,5%, T = 21°5

$c_{urée}$	p_H	durée d'évolution / g_{sec}^{-1}		20 mn	50 mn	100 mn	150 mn	200 mn
0	4,75	300	χ	31°	22°5			
			Δ	2	8			
		750	χ	31°	23°5			
			Δ	3,7	12,3			
		1750	χ	30°	25°			
			Δ	5,6	16			
M/4	4,80	300	χ	33°5	25°5			
			Δ	2	5			
		750	χ	32°5	25°5			
			Δ	3,7	8,7			
		1750	χ	31°5	25°5			
			Δ	5	14			
M/2	4,85	300	χ	40°	34°	24°		
			Δ	0,33	1,3	5		
		750	χ	39°	32°5	26°		
			Δ	1	2,6	8		
		1750	χ	37°	31°	25°		
			Δ	2	4,6	12		
M	4,95	300	χ	—	—	43°	38°	
			Δ	—	—	0,3	0,6	
		750	χ	—	43°	38°5	34°	
			Δ	—	0,6	0,9	1,3	
		1750	χ	44°	41°	35°5	33°	
			Δ	0,3	0,6	1,3	2,3	
0	10,2	300	χ	—	44°	34°5		28°5
			Δ	—	0,3	3,3		7
		750	χ	—	38°	31°		27°
			Δ	—	2	6,6		12,6
		1750	χ	42°	35°5	29°		25°
			Δ	1,3	4	11,3		22
M/4	10,20	300	χ	—	—	38°		34°5
			Δ	—	—	1		2,3
		750	χ	—	41°	36°		33°
			Δ	—	0,7	1,5		4
		1750	χ	42°5	39°5	36°		30°
			Δ	0,3	1	3		7,6
M/2	10,25	300	χ	—	—	—		40°
			Δ	—	—	—		1
		750	χ	—	—	41°		37°
			Δ	—	—	0,9		2
		1750	χ	—	—	39°		35°5
			Δ	—	—	1,5		4
0	3,25	300	χ	—	42°	39°5		36°
			Δ	—	0,3	0,6		1
		750	χ	40°	36°	35°		32°
			Δ	0,4	1	2		2,4
		1750	χ	38°	35°	33°5		31°
			Δ	1	1,6	3,3		4,6
M/4	3,3	300	χ	—	43°	42°		41°5
			Δ	—	0,2	0,4		0,9
		750	χ	41°5	40°	39°		36°5
			Δ	0,3	0,7	1		1,7
		1750	χ	41°5	40°	38°		35°
			Δ	1	1,3	2		3
M/2	3,4	300	χ	—	—	—		42°
			Δ	—	—	—		0,3
		750	χ	43°5	42°5	40°5		37°
			Δ	0,3	0,4	0,5		0,7
		1750	χ	41°5	40°	37°		36°
			Δ	1	1,1	1,6		2

Action du formol

Nous avons étudié l'effet du formol sur des solutions de différentes concentrations en gélatine B (1,5 — 2 — 2,5 — 3 %) à p_H 4,7. (On a d'ailleurs vérifié que l'effet du formol est peu sensible à de petites variations de p_H autour du point isoélectrique.) Les températures d'évolution de ces solutions ont été choisies de manière à pouvoir suivre facilement la première phase de décroissance de l'angle χ: ainsi, les solutions à 1,5 % en gélatine ont évolué à 25°, celle à 2 et 2,5 % à 27° et celle à 3 % à 30°. Des mesures ont montré qu'une élévation de température dans le domaine étudié ralentit la vitesse d'évolution. Les concentrations en formol ont varié entre M/10 et 5 M. L'addition de formol n'est opérée qu'au moment de la trempe, parce qu'on a constaté que, même à 40°, des solutions de gélatine peuvent évoluer en présence de formol.

La forme générale des courbes $\chi\ (t)$, $\Delta\ (t)$, $\chi\ (g)$, $\Delta\ (g)$ dans presque tous les cas est conservée; toutefois le comportement des solutions dépend de la concentration en gélatine. Si $c \leqslant 2\ \%$, plus la concentration en formol est grande, plus la décroissance de χ est lente; cet effet est beaucoup plus marqué pour 1,5 % de gélatine que pour 2 %. Au contraire, pour les solutions de concentrations 2,5 % et 3 %, la décroissance de $\chi\ (t)$ est d'autant plus rapide que la concentration en formol est plus grande. Le tableau 3 donne des exemples numériques de ce qui précède.

Il est à noter que lorsque la décroissance de $\chi\ (t)$ est très rapide, on observe un changement continu de la forme des courbes $\chi\ (g)$ au cours de l'évolution. $\chi\ (g)$ initialement fonction décroissante de g, devient progressivement invariante puis fonction croissante de g, ainsi qu'on le constate sur le tableau 3.

Signalons que certaines solutions deviennent troubles irréversiblement sous l'action de l'écoulement. C'est ce qui se produit par exemple pour $c = 3\ \%$, formol M/2, $T = 30°$, $t = 2$ heures; $c = 3\ \%$, formol 5 M; $T = 30°$, $t = 16$ minutes; $c = 1{,}5\ \%$, formol M, $T = 5°$, $t = 15$ heures. Rappelons en outre que les gels obtenus dans un certain domaine de concentrations en gélatine et en formol sont irréversibles; c'est à dire qu'ils ne sont plus fusibles par chauffage. C'est ce qu'on observe en particulier pour $c = 1{,}5$ et 3 %, formol M/2; par contre pour $c = 3\ \%$, formol M/100 le gel obtenu est fusible.

L'action du formol sur la gélification des colloïdes a été l'objet d'assez nombreuses études. Signalons en particulier l'action sur les pectines (42) et surtout sur les protéines (43).

Tableau 3

$T°$ C	C_{gel}%	temps d'évolution C.form.	g		20 mn	50 mn	1000 mn
25°	1,5	0	300	χ	—	37°	
				$\Delta \cdot 10^7$	—	1,1	
			750	χ	39°	33°	
				$\Delta \cdot 10^7$	0,9	2,3	
			1750	χ	37°5	32°5	
				$\Delta \cdot 10^7$	1,7	4,1	
		M/2	300	χ	—	43°	38°
				$\Delta \cdot 10^7$	—	0,3	0,6
			750	χ	43°	38°	34°
				$\Delta \cdot 10^7$	0,66	1	1,6
			1750	χ	40°5	36°	33°5
				$\Delta \cdot 10^7$	1,3	1,8	2,7
		5 M	300	χ	—	—	—
				$\Delta \cdot 10^7$	—	—	—
			750	χ	44°	42°5	38°5
				$\Delta \cdot 10^7$	—	0,5	0,7
			1750	χ	42°5	39°	36°
				$\Delta \cdot 10^7$	0,3	1	1,2
27°	2	0	300	χ	—	43°	30°5
				$\Delta \cdot 10^7$	—	0,5	3,7
			750	χ	43°	35°5	29°5
				$\Delta \cdot 10^7$	0,2	1,5	3,3
			1750	χ	42°	33°	27°5
				$\Delta \cdot 10^7$	1	3,2	5,7
		M/2	300	χ	—	43°	38°
				$\Delta \cdot 10^7$	—	0,2	0,83
			750	χ	45°	38°	33°
				$\Delta \cdot 10^7$	0,2	1,5	2
			1750	χ	40°	34°	30°5
				$\Delta \cdot 10^7$	1	2,3	3,5
27°	2,5	0	300	χ	38°	28°	22°5
				$\Delta \cdot 10^7$	0,6	3	7,3
			750	χ	34°5	26°	24°5
				$\Delta \cdot 10^7$	2,3	5,7	12
			1750	χ	33°5	27°5	
				$\Delta \cdot 10^7$	3,3	8,3	
		M/2	300	χ	36°	28°	
				$\Delta \cdot 10^7$	0,7	2,6	
			750	χ	32°	24°	
				$\Delta \cdot 10^7$	2	4,2	
			1750	χ	30°5		
				$\Delta \cdot 10^7$	3,7		
30°	3	0	300	χ	44°	42°	40°
				$\Delta \cdot 10^7$	—	0,2	0,3
			750	χ	41°	37°	31°
				$\Delta \cdot 10^7$	0,3	1	2,3
			1750	χ	37°5	34°5	31°5
				$\Delta \cdot 10^7$	1,3	2,3	4
		M/2	300	χ	41°	34°5	21°5
				$\Delta \cdot 10^7$	—	0,7	1,5
			750	χ	39°	32°	25°
				$\Delta \cdot 10^7$	0,7	1,7	3
			1750	χ	36°	31°5	27°
				$\Delta \cdot 10^7$	1,7	3	4

Résumé

On a étudié, par la biréfringence d'écoulement, la transformation sol-gel de la solution de gélatine et précisé les modifications apportées au comportement de ces solutions par la variation des facteurs température, concentration et masse moléculaire de la gélatine, pression, p_H, concentration en sels (chlorures, iodure, nitrate, sulfates, fluorure, alun de chrome, phosphate), en gomme arabique, en non-électrolytes (alcool, glycérine, urée, formol). Les renseignements ainsi obtenus sont comparés avec ceux relatifs à d'autres substances capable de donner des gels. En général, on distingue deux phases au cours de la transformation sol-gel (organisation de la solution, puis prise en masse). La température, la concentration mais non la masse moléculaire de la gélatine, le p_H, la nature du sel mais non la force ionique ont une influence importante sur le comportement de ces systèmes et, en particulier, agissent sur la vitesse de la transformation. L'étude de ces solutions où entrent des substances tannantes (alun, formol) montre que non seulement l'intensité mais le sens de leur action dépend de la concentration en gélatine. Les mélanges contenant de la gomme arabique manifestent une grande diversité de comportements suivant la concentration de cette dernière.

Zusammenfassung

Mit Hilfe der Strömungsdoppelbrechung wurde die Sol-Gel-Umwandlung von Gelatinelösung untersucht und die Abhängigkeiten des Verhaltens der Lösungen durch Variation aller maßgebenden Faktoren festge-

stellt: Temperatur, Konzentration, Molekulargewicht der Gelatine, Druck, p_H, Salzkonzentration (Chloride, Jodide, Nitrate, Sulfate, Fluoride, Aluminium usw.), Konzentration von Gummi arabicum und Nichtelektrolyten (Alkohol, Glycerin, Harnstoff, Formaldehyd). Die Ergebnisse werden mit denen an anderen gelbildenden Substanzen verglichen. Im allgemeinen unterscheidet man zwei Phasen der Sol-Gel-Umwandlung (Ausbildung von Ordnungszuständen in der Lösung, dann Verfestigung in der Masse). Temperatur, Konzentration, nicht aber das Molekulargewicht der Gelatine, p_H, die Natur des Salzes, nicht aber die Ionenkräfte haben wesentlichen Einfluß auf das Verhalten dieser Systeme, insbesondere hinsichtlich der Geschwindigkeit der Umwandlung. Die Untersuchung solcher Lösungen, denen gerbende Substanzen zugegeben sind (Alaun, Formaldehyd), zeigt, daß nicht nur die Stärke, sondern auch der Sinn ihrer Wirkung von der Gelatinekonzentration abhängt. Gummi arabicum enthaltende Gemische weisen eine große Verschiedenheit im Verhalten der Substanzen auf, stark abhängig von der Konzentration des Gummi arabicums.

Bibliographie

1) Joly, M., Bull. Soc. Chim. Biol. **30**, 398 (1948); **31**, 105 (1949).
2) Joly, M., Kolloid-Z. **115**, 83 (1949).
3) Bourgoin, D. et M. Joly, J. Chim. Phys. **49**, 427 (1952).
4) Sasaki, Yasunaga, J. Chim. Soc. Jap. **72**, 915 (1951).
5) Prakash, S. et P. N. Saxena, Kolloid-Z. **128**, 15 (1952).
6) Spencer, R. W., A. B. Middleton et R. C. Merrill, Ind. Eng. Chem. **43**, 1129 (1951).
7) Shukla, G. K. et G. Ghosh, J. Ind. Chem. Soc. **27**, 323 (1950).
8) Barbu, E. et M. Macheboeuf, Ann. Inst. Pasteur **74**, 300 (1948).
9) Barbu, E. et M. Macheboeuf, C. R. Soc. Biol. **142**, 123 (1948).
10) Barbu, E. et M. Macheboeuf, Ann. Inst. Pasteur **75**, 226 (1948).
11) Ferry, J. D., J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2244 (1948).
12) Saunders, P. R. et A. C. Ward, Proc. 2nd Intern. Rhéol. Congress (Oxford 1953).
13) Ferry, J. D. et J. E. Eldridge, J. Phys. Coll. Chem. **53**, 184 (1949).
14) Pouradier, J., J. Chim. Phys. **47**, 11 (1950).
15) Saunders, P. R. et A. C. Ward, Communication privée.
16) Pouradier, J. et A. M. Venet, J. Chim. Phys. **47**, 391 (1950).
17) Talwar, G. P., J. Basset et M. Macheboeuf, C. R. Acad. Sci. **236**, 2271 (1953).
18) Barbu, E., J. Basset et M. Macheboeuf, Ann. Inst. Pasteur **75**, 56 (1948).
19) Magis, C., Ann. Inst. Pasteur **79**, 72 et 443 (1950).
20) Plomley, F., H. G. Higgins et J. F. Hayes, Nature **167**, 224 (1951).
21) Jensen, E. V., V. D. Hospelhorn, D. F. Tapley et C. Huggins, J. Biol. Chem. **185**, 411 (1950).
22) Joly, M. et E. Barbu, Bull. Soc. Chim. Biol. **31**, 1642 (1949) et **32**, 116 et 123 (1950).
23) Joly, M. et E. Barbu, J. Chim. Phys. **48**, 636 (1951).
24) Barbu, E. et M. Joly, Faraday Soc. Discuss. **13**, 77 (1953).
25) Gordon, R. S. et J. D. Ferry, Federation Proceeding **5**, no. 1 (1946).
26) Nobel, P. C., Rec. Trav. Chim. **71**, 639 (1952).
27) Huggins, C. et E. V. Jensen, J. Biol. Chem. **179**, 645 (1949).
28) Jirgensons, B., Makromol. Chem. **5**, 139 (1950).
29) Edelman, L. L. et P. A. Rebinder, Kolloid-Z. **13**, 142 (1951).
30) Prakash, S. et P. N. Saxera, Colloid-J. russ. **121**, 147 (1951).
31) Hamdi, H., Kolloid-Z. **128**, 22 (1952).
32) Wall, W. T. et J. W. Drenan, J. Polym. Sci. **7**, 83 (1951).
33) Anyas-Weisz, L. et H. Deuel, Helv. Chim. Acta **33**, 559 (1950).
34) Deuel, H., G. Huber et L. Anyas-Weisz, Helv. Chim. Acta **33**, 563 (1950).
35) Thiele, H., Z. Naturforschg. **3b** 7 (1948).
36) Thiele, H. et H. Lück, Z. Naturf. **3b**, 393 (1948).
37) Thiele, H. et H. Micke, Kolloid-Z. **111**, 73 (1948); **117**, 144 (1950).
38) Thiele, H. et G. Kienast, Kolloid-Z. **127**, 134 (1952).
39) Joly, M. et E. Barbu, Bull. Soc. Chim. Biol. **32**, 908 (1950).
40) Tieback, F. W., Kolloid-Z. 8, 198 (1911).
41) Bungenberg de Jong, H. G. et W. A. L. Dekker, Kolloid-Beih. **43**, 143 (1935).
42) Deuel, H., Helv. Chim. Acta **30**, 1269 (1947).
43) Fraenkel, Conrat, H. et H. S. Alcott, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2673 (1948).

Diskussion

H. Erbring (Köln). Ist beim Verfolg der Untersuchung des Sol-Gel-Überganges ein Einfluß thixotroper Vorgänge beobachtbar?

W. Meskat (Leverkusen). Neben der Verwendung der Doppelbrechung zur Untersuchung des Mechanismus der Gelbildung kann man mit gutem Erfolg auch den Ausströmungsvorgang aus Kapillaren verschiedener Länge benutzen. Es zeigt sich, daß die Änderung sich im Verhalten der elastischen Eigenschaften des Mediums in einer Vergrößerung des austretenden Strahlquerschnittes bemerkbar macht. Die Vergrößerung hängt dabei von der Klebspannung τ und der Verweilzeit des Mediums in der Kapillare ab. Es gibt eine Grenzlänge der Kapillare, bei der die Vergrößerung des Querschnittes infolge der elastischen Eigenschaft des Mediums verschwindet. Daraus läßt sich auch die Relaxation der elastischen Deformation bestimmen. Dieser Weg führt also weiter wie die Doppelbrechung, wenn man mit berücksichtigt, daß die Analyse des Ausströmvorganges die Trennung des elastischen Effektes von den viskosen Eigenschaften des Mediums erlaubt.

Auch kurzzeitige zeitliche Änderungen des diskutierten Effektes bei der Gelbildung können kinematographisch ohne Schwierigkeiten verfolgt werden.

Schlußwort: Joly.

Zu Erbring: Der Einfluß thixotroper Vorgänge ist sehr wichtig. Die Geschwindigkeit der Gelbildung wird beträchtlich vermindert, wenn man die Gelatinelösung beständig in Strömung hält.

Zu Meskat: Diese Methode wird sehr interessant sein, besonders um die zweite Phase der Gelbildung zu studieren, während der sich die elastischen Eigenschaften der Gelatinelösungen zeigen.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Åbo Akademi, Åbo, Finnland

Konzentrationsgrenzen in den Lösungen der Assoziationskolloide*)

Von Per Ekwall

(Eingegangen am 15. Dezember 1953)

Letztes Jahr waren es 25 Jahre, seitdem Beobachtungen über die kritische Konzentration der Mizellenbildung, die s. g. CMC, zum erstenmal veröffentlicht wurden. Zu jener Zeit, Mitte der zwanziger Jahre, stand die McBainsche Ionenmizellentheorie in ihrer ursprünglichen Form im Zentrum des Interesses. Sie nahm bekanntlich an, eine Assoziation zu Mizellen, neutralen sowie elektrisch geladenen, finde in Seifenlösungen statt, aber erst bei verhältnismäßig hohen Konzentrationen (etwa oberhalb 0,1 bis 0,5 M); bei größerer Verdünnung dagegen verhielten sich die Seifen als normale eineinwertige Elektrolyte. Aber bereits 1927 veröffentlichte ich Beobachtungen, aus denen hervorging, viele Eigenschaften von Natriumlauratlösungen (und etwas weniger deutlich auch von anderen Seifenlösungen) unterlägen auffallenden Veränderungen schon bei viel niedrigeren Konzentrationen, sobald eine bestimmte Konzentration überschritten wurde: die äquivalente Leitfähigkeit fing an, schnell abzufallen, die Natur der Hydrolyseprodukte änderte sich, die Oberflächenspannung passierte ein Minimum (1). Es war mir möglich gewesen, experimentell nachzuweisen, diese Veränderungen standen zu einer bei derselben Konzentration einsetzenden Kolloidbildung in Beziehung (Ultrafiltration mit Ultrafeinfiltern von Zsigmondy unter schwachem Unterdruck, wobei die Konzentration der Seifenlösung auf dem Filter möglichst konstant gehalten wurde; die Konzentration des Filtrats wurde mit einem Flüssigkeitsinterferometer bestimmt) (1). Die erwähnten Veränderungen schienen mir von so durchgreifender Art zu sein, daß ich es für angebracht hielt, von einer „kritischen" Konzentration zu sprechen (0,026—0,028 M in Natriumlauratlösungen bei 17° C; 0,004—0,006 M in Natriummyristatlösungen bei 21° C) (1927). Ich kam zu der Auffassung, es handle sich bei der kritischen Konzentration um die Bildung eines „neutralen" Kolloids, nicht um die Ionenmizellen im Sinne McBains; die genannte Konzentration trat aber bei so großer Verdünnung auf, daß es schwierig war, die von mir beobachtete Kolloidbildung ohne weiteres an die Mizellentheorie McBains anzuknüpfen, nach welcher im betreffenden Konzentrationsgebiet überhaupt keine Mizellen vorkommen sollten. Außerdem war meine Untersuchung bei Zimmertemperatur, nicht bei 90° C wie die meisten McBainschen Messungen ausgeführt worden, weshalb es nahe lag zu fragen, ob das Auftreten von Kolloid sowie der übrigen Phänomene bei der kritischen Konzentration etwa als die ersten Anzeichen der Bildung einer neuen Phase aufzufassen seien. Einige Jahre später (1932) zeigte ich aber, daß der scharfe Knick in der Kurve der äquivalenten Leitfähigkeit des Natriummyristats auch bei höheren Temperaturen (35—80° C) auftritt (2). Kurze Zeit nach meiner ersten Arbeit veröffentlichte Bury zusammen mit seinen Mitarbeitern Untersuchungen über gewisse Eigenschaften von Buttersäurelösungen (3, 4). Diese zeigten, daß eine plötzliche Veränderung der Aktivitätskoeffizienten (1927) (aus Gefrierpunktsmessungen errechnet); sowie des partiellen Volumens (1929) der Buttersäure oberhalb einer bestimmten Konzentration in diesen Lösungen eintraf. Etwas später zeigte Bury (1930), daß auch das partielle Volumen des Kaliumkaprylats in Kaprylatlösungen (bei etwa 0,2 bis 0,3 M) einer ähnlichen plötzlichen Veränderung unterlag (5). Diese führte er auf eine Assoziation der Molekeln bzw. Ionen zu verhältnismäßig großen Mizellen im Sinne McBains zurück, und da die beobachtete Erscheinung im Falle des Kaprylats in eben demselben Konzentrationsgebiet eintrat, in dem nach McBain neutrale und Ionenmizellen entstehen sollten, war es möglich, direkt an seine Theorie anzuknüpfen. Bury gab der betreffenden Konzentrationsgrenze den Namen „kritische Konzentration der Mizellen" (abgekürzt CMC = the critical concentration for micelles, 1930). Später zeigte sich: Bury und ich hatten dieselbe Erscheinung an verschiedenen Substanzen und mit verschiedenen experimentellen Methoden studiert und sie ähnlich benannt: kritische Konzentration.

1933 wiesen Lottermoser und Püschel (6) nach, eine kritische Konzentration trat auch in wäßrigen Lösungen langkettiger Alkylsulfate auf (wo keine Hydrolyse die Verhältnisse undeutlicher machten), und in den folgenden Jahren ging aus Hartleys Arbeiten hervor, dieselbe Erscheinung tritt auch in Lösungen von Cetylpyridinium- und Cetyltrimetylammoniumsalzen sowie in solchen von Cetylsulfonsäure auf (7, 8). Dies zeigte, daß die kritische Konzentration eine für die ionogenen Assoziationskolloide des Paraffinkettentyps charakteristische Erscheinung ist. Daß diese Konzentrationsgrenze auch bei Assoziationskolloiden mit Arylgruppen im Kohlenwasserstoffteil auftritt, ging wohl zum erstenmal (1941) aus Bolams und Hopes Untersuchungen der Phenantrensulfonsäuren hervor (9). Dasselbe wurde von Lindström und mir in unserer Untersuchung über Natriumabietatlösungen (1941) für alicyclische Verbindungen gezeigt (10). Nachdem dann McBain (1947) bewiesen hatte, daß auch in Lösungen nicht-ionogener Assoziationskolloide eine kritische Konzentration auftrat (11), ergab sich, daß diese Erscheinung für Assoziationskolloide der verschiedensten Typen charakteristisch ist. Dies bedeutet natürlich nicht, daß sie mit derselben Schärfe bei allen Vertretern dieser großen Gruppe von Verbindungen auftritt. Daß der Molekelbau nicht nur für die Lage, sondern auch für die Schärfe der kritischen Konzentration von ausschlaggebender Bedeutung ist, ist schon seit langem bekannt. Ich weise nur auf den von McBain und Brady (12) aufgezeigten Zusammenhang zwischen dem Verlauf der Assoziation und dem Charakter des Kohlenwasserstoffteils (gerade, gesättigte Paraffinkohlenwasserstoffketten; ungesättigte Kohlenwasser-

*) Der Vortrag wird hier in etwas verkürzter Form abgedruckt. Bezüglich der auf der Tagung vorgelegten graphischen und tabellarischen Zusammenstellungen experimentellen Materials verweise ich auf eine Publikation, die im J. of Colloid Science, Spezialband für die auf dem XIII. International Congress of Pure and Applied Chemistry in Stockholm vom 29. Juli bis 4. August 1953 in deren Sektionen für Oberflächen- und Kolloid-Chemie gehaltenen Vorträge, erscheint (51).

stoffketten; ringförmige Kohlenwasserstoffverbindungen) sowie auf meine eigenen Ausführungen (24, 25) u. a. meinen Vergleich zwischen gesättigten Fettsäureseifen, Harzsäureseifen und gallensauren Salzen hin. Es mag übrigens hervorgehoben werden, es wäre vielleicht besser von einem „kritischen Konzentrationsgebiet" mit einer unteren und oberen Grenze zu sprechen, anstatt eine einzige Konzentrationsangabe zu erwähnen (vgl. z. B. (16), Seite 21, Fußnote 10; 19, 20, 21). Diejenigen Veränderungen, die in der Gegend der kritischen Konzentration auftreten, erstrecken sich nämlich immer über ein größeres bzw. kleineres Konzentrationsgebiet.

Nach Beginn der dreißiger Jahre wurde das Interesse für die durchgreifende Veränderung der Eigenschaften in der Gegend der kritischen Konzentration sehr groß. Die schwächer markierten Veränderungen, die unter- bzw. oberhalb der kritischen Konzentration auftreten, lenkten die Aufmerksamkeit viel weniger auf sich. Vor mehr als 20 Jahren wurde jedoch schon beobachtet, daß bereits bei Konzentrationen unterhalb der kritischen Konzentration mehrere Eigenschaften der Seifenlösungen deutlich von denen gewöhnlicher ein-einwertiger Elektrolyte abweichen (1) (Hydrolyseerscheinungen, Leitfähigkeit, Oberflächenspannung). Dies wurde durch zahlreiche spätere Untersuchungen bestätigt (13—26; siehe auch 27, 28, 29). Gemäß dem Schrifttum auf diesem Gebiet scheint man jedoch noch immer recht allgemein anzunehmen, Assoziationskolloide vehalten sich in wäßriger Lösung bis zu der kritischen Konzentration hinauf normal, d. h. wie gewöhnliche ein-einwertige Elektrolyte (30, 31, 32). — Gegen Ende der dreißiger Jahre kamen bekanntlich Heß und seine Mitarbeiter (33, 34, 35), ferner Stauff (36, 37, 38) auf Grund von Röntgenuntersuchungen zu der Auffassung, es gäbe bei verhältnismäßig hoher Konzentration eine sog. röntgenographische Mizellkonzentration. Spätere Arbeiten von Harkins und anderen scheinen aber dazu geführt zu haben, daß heute viele Forscher zu der Ansicht neigen, die Eigenschaften der Assoziationskolloide änderten sich kontinuierlich im ganzen Konzentrationsgebiet oberhalb der kritischen Konzentration (32, 39, 40, 41, 42, 43).

Hier will ich nun heute mit Hilfe eines recht großen Tatsachenmaterials die Frage beleuchten, ob sich die Eigenschaften der Assoziationskolloidlösungen kontinuierlich oder nicht unter- bzw. oberhalb derjenigen Konzentration ändern, die kritische Konzentration genannt wird, und ob es eventuell sachgemäß wäre, neben der CMC noch von anderen Konzentrationsgrenzen zu sprechen. Die Beispiele sollen teils aus der Gruppe der Paraffinkettenkolloide, teils aus jener der gallensauren Salze genommen werden. Ich beginne mit den letztgenannten.

Schon 1936 vermutete G. S. Hartley, eine Mizellenbildung könne durch Assoziation der Anionen in Lösungen von gallensauren Salzen zustande kommen (8). Die Untersuchungen von Bashour und Bauman (44), Roepke und Mason (45) sowie die von Mellander und Stenhagen (45) konnten indessen das Vorkommen einer Mizellenbildung nicht eindeutig beweisen. McBains Messungen des osmotischen Koeffizienten der Desoxycholatlösungen sowie die ihrer Fähigkeit, Farbstoffe zu solubilisieren, zeigten jedoch deutlich, daß hier tatsächlich Mizellen vorkommen (47, 48). Dies Ergebnis wurde später durch diejenigen Untersuchungen über die Eigenschaften dieser Lösungen bestätigt, welche während der letzten Jahre im Institut für Physikalische Chemie der Åbo Akademi ausgeführt wurden. Sie ermöglichten auch einen tieferen Einblick in den Verlauf der Assoziation (49, 50, 51, 52).

Die Untersuchungen*) haben nun gezeigt, das partielle spezifische Volumen des Cholats unterliegt charakteristischen Veränderungen, es wird mit steigender Konzentration zuerst kleiner, dann aber wieder größer (50, 51, 52). Wenn man die Dissoziationskonstante der Cholsäure durch potentiometrische Titration der Cholatlösungen mit Salzsäure bestimmt, erhält man den richtigen Wert nur in verdünnten Lösungen bis zu einer bestimmten Konzentration hinauf; oberhalb derselben führt die Bestimmung zu immer niedrigeren Werten (d. h. der Exponent p_{KHA} steigt), bis man bei höheren Konzentrationen wieder einen neuen konstanten Wert erhält (50, 51, 52). Oberhalb einer bestimmten Konzentration steigt die Cholationenaktivität mit dem Cholatgehalt nicht mehr an; übrigens weicht sie bereits bei größeren Verdünnungen vom normalen Wert ab (51, 52). Dies ist auch beim Verhältnis der Aktivitäten der Cholationen und der hydrolytisch gebildeten Cholsäuremolekeln der Fall (51, 52). Bei bestimmten Konzentrationen unterliegt der Verlauf sowohl der Hydroxylionenaktivität wie der des Hydrolysegrads gewissen Veränderungen (49, 50, 51, 52). Die Fähigkeit des Cholats, fremde lipophile Substanzen zu solubilisieren, ist in verschiedenen Konzentrationsgebieten verschieden; die Sättigungskapazität der mizellaren Substanz angesichts dieser Substanzen, d. h. der Zuwachs der Löslichkeit dieser Substanzen pro Mol Cholat, ändert sich sprungweise (49, 50, 51, 52).

Ich habe nun die Werte derjenigen Konzentrationen, bei denen plötzliche Veränderungen der Eigenschaften auftreten, in einer Tabelle*) zusammengestellt und ge-

*) Bezüglich der auf der Tagung vorgelegten graphischen und tabellarischen Zusammenstellungen verweise ich, auch für die folgenden Fälle, auf (51).

funden, daß immer mehrere Eigenschaften sich gleichzeitig, d. h. bei etwa derselben Konzentration, ändern (50, 51). In den meisten Eigenschaften tritt eine erste Diskontinuität auf, sobald eine Konzentration von etwa 0,013—0,018 M erreicht wird, eine zweite bei etwa 0,042—0,046 M und eine dritte bei etwa 0,10—0,12 M. Zwischen diesen Konzentrationsgrenzen ändern sich die Eigenschaften der Lösungen mit steigender Cholat-Konzentration kontinuierlich, d. h. die Eigenschaften der gelösten Substanz bleiben zwischen diesen Grenzen mehr oder weniger konstant, unterliegen aber bei denselben plötzlichen Veränderungen.

Die Konzentrationsgebiete, innerhalb derer die Eigenschaften des gelösten Cholats unverändert bleiben, sind 0 → etwa 0,015 M, etwa 0,015 M → etwa 0,045 M, etwa 0,045 M → etwa 0,1 M, etwa 0,1 M → etwa 0,35 M (50, 51).

In Natriumdesoxycholatlösungen liegen die Verhältnisse ähnlich*). Nach McBains Messungen sinkt der osmotische Koeffizient mit abnehmender Verdünnung schnell ab, sobald eine bestimmte Konzentration überschritten wird (47). Nur etwa bis zu dieser Konzentration führt die Bestimmung der Dissoziationskonstante der Desoxycholsäure durch potentiometrische Titration zum richtigen Wert; oberhalb derselben weichen die Werte immer mehr ab (50, 51, 52). Auch die Kurve der Desoxycholationenaktivität und die des Verhältnisses zwischen jener Aktivität und der der Desoxycholsäuremolekeln weisen bei bestimmten Konzentrationen Knickpunkte auf (51, 52). Dasselbe gilt für die Kurve der Hydroxylionenaktivität und für die des Hydrolysegrads (51, 52). Die Sättigungskapazitäten der mizellaren Substanz gegenüber verschiedenen lipophilen Substanzen ändern sich sprungweise (50, 51, 52). Beim Vergleich derjenigen Konzentrationen, bei denen plötzliche Veränderungen der Eigenschaften auftreten, zeigt sich erneut, daß sich bei etwa derselben Konzentration stets mehrere Eigenschaften ändern. Die Diskontinuitäten treten etwa bei 0,0045 bis 0,0055 M, bei etwa 0,009—0,01 M und bei etwa 0,045—0,05 M auf (50, 51).

Zwischen den erwähnten Konzentrationen ändern sich die Eigenschaften der Lösung kontinuierlich mit steigender Konzentration; die Konzentrationsgebiete, innerhalb welcher somit die Eigenschaften des gelösten Desoxycholats praktisch konstant bleiben, sind 0 → etwa 0,005 M, etwa 0,005 M → etwa 0,01 M, etwa 0,01 M → etwa 0,045 M (50, 51).

Nur innerhalb des untersten Konzentrationsgebietes, also nur bei den größten Verdünnungen, verhalten sich die gallensauren Salze als normale ein-einwertige Elektrolyte.

Ich gehe jetzt zu Assoziationskolloiden des Paraffinkettentyps über:

Die kritische Konzentration des Natriumkaprinats beträgt 0,095—0,10 M*). Von ihr an solubilisieren die Kaprinatlösungen Kohlenwasserstoffe, z. B. p-Xylen (24, 51, 52). Aber bereits von einer Konzentration von etwa 0,02—0,03 M an beginnen die Eigenschaften der Kaprinatlösungen von denen der Lösungen gewöhnlicher ein-einwertiger Elektrolyte abzuweichen. Schon von dieser niedrigen Konzentration an tritt eine Wechselwirkung zwischen Kaprinat und geradkettigen, flüssigen Alkoholen auf, die das Eintreten einer Art Solubilisierung andeutet (26, 51, 52). Diese führt bald zur Bildung einer schwerlöslichen Substanz, die aus Seife, Alkohol und Wasser besteht. Das erwähnte Phänomen darf jedoch nicht so aufgefaßt werden, als hätte sich die Lage der kritischen Konzentration gesenkt; vielmehr haben wir es mit einer hiervon verschiedenen Erscheinung zu tun, die bei einer definierten Konzentration beginnt. Die Gesamtlöslichkeit des Alkohols (Dekanol-1) steigt zwar infolge der erwähnten Wechselwirkung anfangs an, nimmt jedoch später wieder ab. Erst in der Nähe der kritischen Konzentration fängt sie an, schnell und stetig zu wachsen (51, 52). Eine ähnliche Wechselwirkung setzt zwischen Kaprinat und Kaprinsäure bei etwa derselben Kaprinatkonzentration ein; diese führt zur Bildung und Abscheidung eines sauren Kaprinats (21, 24, 26). Oberhalb der genannten Grenze wächst die Gesamtlöslichkeit der Kaprinsäure etwas (51, 52). Etwa bei derselben Konzentration ändert sich die Natur der Hydrolyseprodukte; unterhalb derselben führt die Hydrolyse zur Bildung von Kaprinsäure, oberhalb zur Bildung von saurem Kaprinat (21). Auch in allen anderen Hydrolyseerscheinungen, in p_H, Hydroxylionenaktivität und im Hydrolysegrad der Lösungen tritt die erwähnte Konzentration als Grenze deutlich hervor (21, 24, 52). Die potentiometrische Bestimmung der Dissoziationskonstante der Kaprinsäure ergibt nur in verdünnten Lösungen den richtigen Wert; etwas oberhalb der erwähnten Konzentration zeigt der Wert des Expo-

nenten die Tendenz anzusteigen, und innerhalb eines Zwischengebietes ergeben dann die Messungen überhaupt keinen konstanten Wert, bevor die kritische Konzentration erreicht wird (51, 52). 1,10-Dekandiol wird etwa von derselben niedrigen Konzentration an solubilisiert, und diese Solubilisierung führt bis zur kritischen Konzentration hinauf, zu einer immer größer werdenden Erniedrigung der Leitfähigkeit (51, 52).

Bereits ehe die kritische Konzentration erreicht wird, zeigen gewisse Eigenschaften eine weitere, wenn auch nicht so deutliche Diskontinuität (etwa bei 0,055—0,065 M) (21, 24, 51, 52). Bei der kritischen Konzentration ergeben sich dann die wohlbekannten großen Veränderungen der Eigenschaften der Lösungen. Hier möge nur die Aufmerksamkeit darauf gelenkt werden, daß die soeben erwähnte, durch Solubilisierung von Dekandiol bis dahin immer ansteigende Leitfähigkeitserniedrigung von nun an wieder kleiner wird und alsbald in eine Leitfähigkeitssteigerung übergeht (51, 52). Die Veränderungen, die bei der kritischen Konzentration anfangen, setzen sich bis zu etwa 0,2—0,3 M hinauf fort; erst im Gebiet oberhalb der genannten Konzentration scheinen die Eigenschaften des gelösten Kaprinats wieder konstant zu werden (21, 24, 51, 52).

Es zeigt sich nun, wie bereits aus dem oben Gesagten hervorgeht, daß mehrere Eigenschaften etwa bei derselben Konzentration einer plötzlichen Änderung unterliegen, und zwar treten die ersten Diskontinuitäten bei etwa 0,02—0,03 M auf; möglicherweise hat man eine zweite Diskontinuität bei etwa 0,05—0,06 M, dann folgt die kritische Konzentration bei 0,095 bis 0,10 M und eine letzte Diskontinuität bei etwa 0,2—0,3 M (21, 51). Man kann somit folgende Konzentrationsgebiete in den Kaprinatlösungen unterscheiden: 0 → etwa 0,025 M, etwa 0,025 M → etwa 0,055 M, etwa 0,055 M → 0,097 M, 0,097 M → etwa 0,25 M und von etwa 0,25 M an aufwärts. Nur im niedrigsten Konzentrationsgebiet verhält sich das Kaprinat als normaler einwertiger Elektrolyt (21, 24, 51).

Ähnliche Diskontinuitäten wurden in den Eigenschaften von Natriumlauratlösungen beobachtet*). Von 0,028—0,030 M aufwärts werden Kohlenwasserstoffe, z. B. p-Xylen, solubilisiert. Hier liegt die kritische Konzentration des Laurats, und bei ihr unterliegen die meisten Eigenschaften markierten Veränderungen wie aus unseren verschiedenartigen Messungen hervorgeht (1, 20, 24). Aber schon bei etwa 0,005 bis 0,007 M ändert sich das Verhalten des Laurats deutlich. Dies geht aus der Wechselwirkung des Laurats mit langkettigen, flüssigen Paraffinkettenalkoholen (Hexanol-1, Oktanol-1, Dekanol-1) (26, 51, 52) und mit Laurinsäure (14, 115), sowie aus der Natur der Hydrolyseprodukte und dem quantitativen Verlauf der Hydrolyse hervor (20, 52). Oberhalb der erwähnten Konzentration beginnt auch der Wert der Laurationenaktivität vom Normalwert abzuweichen (23, 51). Die potentiometrische Bestimmung der Dissoziationskonstante der Laurinsäure führt nur bei großen Verdünnungen zum richtigen Wert; weit unterhalb der kritischen Konzentration beginnt man bereits niedrige, außerdem variable Werte zu erhalten (51, 52). Die Solubilisierung von 1,10-Dekandiol fängt etwa bei derselben Konzentration an und führt anfangs, wie im Falle des Kaprinats, mit steigender Seifenkonzentration zu immer größerer Leitfähigkeitserniedrigung; bei der kritischen Konzentration beginnt sie wieder kleiner zu werden und schlägt bald in eine Leitfähigkeitserhöhung um (52).

Gewisse Eigenschaften der Lauratlösungen scheinen, bereits ehe die kritische Konzentration erreicht wurde, einer zweiten diskontinuierlichen Veränderung (bei etwa 0,19—0,21 M) zu unterliegen (20, 51, 52). Die markierten Veränderungen, die bei der kritischen Konzentration einsetzen, scheinen bis zu etwa 0,05—0,07 M hinauf sich fortzusetzen (20, 24, 51, 52). Diejenigen Konzentrationen, bei denen die plötzlichen Veränderungen der Eigenschaften der Lauratlösungen eintreten, wurden untereinander verglichen*), wobei es sich wiederum zeigte, daß mehrere Eigenschaften gleichzeitig Diskontinuitäten durchlaufen. Die niedrigste Konzentration, bei der dies geschieht, ist etwa 0,006—0,007 M, eine folgende liegt möglicherweise bei etwa 0,019 bis 0,021 M, dann folgt die kritische Konzentration bei 0,028—0,030 M und endlich eine weitere bei etwa 0,05—0,07 M (20, 51). Man hat somit in den Natriumlauratlösungen folgende Konzentrationsgebiete zu unterscheiden: 0 → etwa 0,006 M, etwa 0,006 M → etwa 0,02 M, etwa 0,02 M → etwa 0,028 M, etwa 0,028 M → etwa 0,06 M und oberhalb etwa 0,06 M. Nur im niedrigsten Konzentrationsgebiet verhält sich das Lau-

hat als normaler ein-einwertiger Elektrolyt (20, 24, 51).

Unser experimentelles Material über die Eigenschaften der Natriummyristatlösungen ist nicht besonders groß. Auch bei dieser Seife treten die ersten Abweichungen vom Verhalten typischer ein-einwertiger Elektrolyte weit unterhalb der kritischen Konzentration, und zwar schon von etwa 0,001—0,0015 M an (1, 22, 24, 52) auf. Die kritische Konzentration liegt erst bei 0,006—0,007 M; und die durchgreifenden Veränderungen der Eigenschaften, welche hier beginnen, setzen sich bis zu etwa 0,02 bis 0,025 M hinauf fort (24, 52). Dann ändern sich die Eigenschaften der Lösungen mit steigender Myristatkonzentration kontinuierlich, bis einige von ihnen eine neue Unstetigkeit bei etwa 0,1—0,2 M Myristat aufweisen (2, 22, 52).

In den Natriumpalmitatlösungen treten die ersten Abweichungen vom Verhalten typischer ein-einwertiger Elektrolyte schon oberhalb etwa 0,0002—0,0003 M auf (14, 16, 24, 52). Die kritische Konzentration liegt erst bei etwa 0,0032 M, und in den 0,1—0,2-M-Lösungen zeigen gewisse Eigenschaften eine neue Unstetigkeit auf.

Auch in Myristat- und Palmitatlösungen können demnach mehrere Konzentrationsgebiete unterschieden werden, in denen sich die Seife verschiedenartig verhält.

Über das Verhalten der Oleatlösungen liegt ein recht großes experimentelles Material vor. Die ersten Abweichungen vom normalen Verhalten gewöhnlicher ein-einwertiger Elektrolyte treten bereits von etwa 0,0002—0,0003 M an auf; hier beginnt eine Wechselwirkung zwischen Oleat und Ölsäure, welche zur Abscheidung von saurem Oleat führt (24, 51, 52); auch das Produkt der Hydrolyse ändert sich von freier Ölsäure zu saurem Oleat, und im Verlauf der Hydrolysekurve zeigt sich eine deutliche Unstetigkeit (24, 51, 52). Nach McBains Messungen beginnt der osmotische Koeffizient von Kaliumoleatlösungen von einer nur wenig höheren Konzentration an abzufallen (53).

Neue Veränderungen in den Eigenschaften der Oleatlösungen treten bei etwa 0,00065—0,0008 M (1, 22, 24, 51, 52) auf. Wir konnten hier ein verändertes Verhalten bezüglich des Hydrolyseproduktes und des quantitativen Verhaltens der Hydrolyse beobachten (24, 51, 52), und von hier ab beginnt die Löslichkeit des Dekanol-1 schnell anzusteigen (51, 52). Außerdem berichtet Klevens bei dieser Konzentration über eine unstete Veränderung des Brechungsindex der Lösung und des spektralen Verhaltens eines Farbstoffes (54). Mehrere Eigenschaften zeigen dann eine neue Unstetigkeit, wenn eine Konzentration von etwa 0,0015—0,003 M überschritten wird. Dieses Verhalten zeigt sich in den Hydrolyseerscheinungen, aber auch im Verlauf der Äquivalentleitfähigkeit sowie im Hochfrequenzeffekt der Leitfähigkeit; erst von hier ab haben die Oleatlösungen laut unseren Messungen die Fähigkeit, Kohlenwasserstoffe (Hexan, Cyclohexan, Benzen, Toluen, p-Xylen) zu solubilisieren (24, 51, 52). Klevens behauptet, die kritische Konzentration liege schon bei 0,0007 M (54); ich dagegen neige zu der Ansicht, sie auf 0,0015 bis 0,003 M zu verlegen (24, 51). Die Veränderungen des Verhaltens der gelösten Substanz, die hier beginnen, scheinen allerdings bis zu 0,006—0,015 M hinauf sich fortzusetzen (24, 51, 52).

Oberhalb der letztgenannten Konzentration ändern sich die Eigenschaften der Oleatlösungen mit steigender Konzentration kontinuierlich bis zu etwa 0,15—0,25 M hinauf (24, 51, 52, 56, 57). Hier aber zeigt das Solubilisierungsvermögen des Oleats eine deutliche Diskontinuität. Die Sättigungskapazität der Oleatmizellen für p-Xylen und Benzen steigt, diejenige für Menthol und 1,10-Dekandiol dagegen nimmt ab; die maximale Löslichkeit des Dekanols 1 per Mol Oleat steigt zuerst etwas an, nimmt aber alsbald wiederum ab (24, 51, 52, 56, 57). Im gleichen Konzentrationsgebiet durchläuft die Äquivalentleitfähigkeit ein Minimum (55), und ungefähr ebendort scheint das sog. I-Band im Röntgendiagramm der Oleatlösungen erstmalig beobachtet worden zu sein.

Bisher wurden die Lösungen der Alkylsulfate recht wenig von den obengenannten Gesichtspunkten aus untersucht. Wir fanden jedoch, daß das Natriummyristylsulfat schon von 0,0003 M ab mit Dekanol-1 in eine ähnliche Wechselwirkung tritt, wie die gewöhnlichen Seifen es bei niedrigen Konzentrationen tun (26, 51, 52), während Kohlenwasserstoffe erst oberhalb 0,0012 M, wo die kritische Konzentration liegt (51, 52), solubilisiert werden. Dann treten wiederum Veränderungen hinsichtlich der Solubilisierung von sowohl p-Xylen (51, 52, 55, 56) wie Dekanol-1 (51, 52, 57) bei etwa 0,18 bis 0,25 M auf. Etwa in dieser Gegend liegt auch das Leitfähigkeitsminimum des My-

ristylsulfats. Auch das Natriumlaurylsulfat tritt weit unterhalb der kritischen Konzentration in Wechselwirkung mit Dekanol-1 (52).

Die kationischen Assoziationskolloide scheinen sich ähnlich wie die anionischen zu verhalten. Die kritische Konzentration des Hexadecyltrimethylammoniumbromids liegt bei etwa 0,001 M; schon von etwa 0,0004 M an tritt eine Wechselwirkung der oben beschriebenen Art mit Dekanol-1 auf (26, 51, 52).

Das experimentelle Material zeigt also unzweideutig, auch die Assoziationskolloide des Paraffinkettentyps, vor allem die Fettsäureseifen, aber voraussichtlich auch viele andere, verhalten sich in verschiedenen Konzentrationsgebieten verschiedenartig. Ihr Verhalten verändert sich diskontinuierlich nicht nur bei der kritischen Konzentration, sondern auch bei Konzentrationen sowohl unter-, wie oberhalb der CMC. Da die Diskontinuitäten bei recht bestimmten Konzentrationen auftreten, will mir scheinen, man müsse auch hier von Konzentrationsgrenzen sprechen.

Gehen wir jetzt kurz zur Frage nach den Ursachen dieser Konzentrationsgrenzen über. Werden sie womöglich alle, ähnlich wie bei der kritischen Konzentration, durch Veränderungen der inneren Struktur der Lösungen, d.h. durch Veränderungen der Assoziation verursacht, oder spielen u.U. andere Faktoren eine Rolle? Es muß z.B. die Tatsache beachtet werden, daß in vielen Fällen, in denen Unstetigkeiten auftreten, fremde Substanzen im System vorkamen.

Aus vielen Beobachtungen geht deutlich hervor, schon die erste Diskontinuität in den Eigenschaften von Lösungen gallensaurer Salze muß auf diejenige Tatsache zurückgeführt werden, daß hier eine Assoziation einsetzt. Die Tatsache, daß schon von diesem Punkt an eine deutliche, wenn auch sehr kleine, Fähigkeit, Kohlenwasserstoffe zu solubilisieren, auftritt, zeigt, daß diese Assoziation zu einer Art von Mizellen führt. Die folgenden Diskontinuitäten können dann auf Veränderungen im Umfang der Assoziation und/oder auf Veränderungen der Mizelleneigenschaften zurückgeführt werden. Es scheint mir, wir haben es hier tatsächlich mit einer stufenweisen Assoziation zu tun.

Welche der Konzentrationsgrenzen in Lösungen gallensaurer Salze am ehesten mit der kritischen Konzentration der Paraffinkettenkolloide vergleichbar ist, scheint mir eine Frage von untergeordneter Bedeutung zu sein; zunächst kommt vielleicht die zweite Grenze in Frage, oberhalb welcher die Mizellenbildung groß wird und die Äquivalentleitfähigkeit eine etwas schnellere Abnahme als zuvor zeigt.

Bei den Assoziationskolloiden vom Paraffinkettentyp ist es in vielen Fällen schwieriger, den eventuellen Zusammenhang zwischen den beobachteten Erscheinungen und der Struktur der Lösungen klarzulegen. Nun läßt sich aber ganz allgemein sagen, die Assoziation, die in der Gegend der kritischen Konzentration einen solchen Umfang erreicht hat, daß sie fast mit allen experimentellen Methoden nachgewiesen werden kann, kann nicht auf einmal zu recht großen, z.B. aus hundert Einzelionen bestehenden Mizellen führen. Der Assoziationsprozeß muß über ein gewisses Konzentrationsgebiet verbreitet sein, welches bei verschiedenen Kolloiden verschiedene Ausdehnung hat, und er muß über Aggregate verschiedener Größe laufen. Diese Aggregate können sich nun nicht in jeder Hinsicht gleich verhalten; es wird von den experimentellen Methoden abhängen, ob man das Vorkommen von Zwischenaggregaten in einer Lösung nachweisen kann oder nicht. Mir scheint, man kann sowohl die Vorstufen der eigentlichen Mizellenbildung unterhalb der kritischen Konzentration, wie auch den Abschluß dieses Prozesses oberhalb der kritischen Konzentration mehr oder weniger deutlich in den Eigenschaften der Lösungen spüren. In der 0,055 bis 0,065 M Kaprinatlösungen, der 0,019—0,021 M Lauratlösungen, den etwa 0,004 M Myristatlösungen und 0,0007 bis 0,0008 M Oleatlösungen ist das veränderte Verhalten der Seifen bereits so deutlich, daß man den Schluß ziehen muß, man hat es schon hier mit einer Assoziation zu tun, wenn sie auch noch nicht zu eigentlichen Mizellen geführt hat*). Ich nannte diese Konzentrationsgrenze vor Jahren, vielleicht weniger glücklich, Zwischenkonzentration (21, 22). Die kritische Konzentration der genannten Seifen liegt dann, wie wir erwähnt haben, bei 0,097 M, 0,028 M, 0,007 M bzw. 0,0015—0,003 M. Und erst bei einer noch höheren Konzentration (etwa bei 0,1 bis 0,3 M in Kaprinatlösungen, 0,05—0,0

*) Auch einige andere Autoren, vor allem McBain (29), rechnen mit dem Vorkommen von Vorstufen der Assoziation unterhalb der CMC, und zwar hat McBain nunmehr das Auftreten der kleinen, sog. Ionenmizellen eben zu diesem niedrigen Konzentrationsgebiet verlagert

M in Lauratlösungen, etwa 0,02 M in Myristatlösungen und 0,006—0,015 M in Oleatlösungen) ist der Übergang zu Mizellen beendet; dann gelangt man bei jeder Seife in ein Konzentrationsgebiet, innerhalb dessen die Eigenschaften der mizellaren Substanz konstant sind, d.h., ins sog. Kleinmizellengebiet.

Es tritt aber schon unterhalb der erwähnten Zwischenkonzentration, wie oben gezeigt, eine gut definierte Konzentrationsgrenze auf, bei welcher die ersten Abweichungen vom Verhalten typischer ein-einwertiger Elektrolyte zum Vorschein kommen. U. a. treten die Seifen hier in charakteristische Wechselwirkung mit fremden hydropolaren Substanzen, wie Alkoholen und Fettsäuren. Auch die Hydrolyseerscheinungen lassen sich zu der Gruppe solcher Wechselwirkungen zählen. Neben den gewöhnlichen van der Waalschen Anziehungskräften zwischen den Kohlenwasserstoffketten spielen vermutlich Ion-Dipol-Wirkungen bzw. Wasserstoffbrücken beim Zustandekommen dieser Wechselwirkung eine bedeutende Rolle. Wir haben also hier mit einem Resultat der Assoziationstendenz der in Frage stehenden Substanzen zu tun; es scheint aber schwierig zu beurteilen, ob die assoziierenden Kräfte sich schon in der reinen Seifenlösung geltend machen und somit eine Strukturveränderung der Lösung selbst die Voraussetzung der erwähnten Wechselwirkung bildet oder nicht. Einige Beobachtungen deuten darauf hin, schon hier hätte man mit einer Veränderung der Struktur der Lösungen selbst zu tun. Ich weise darauf hin, daß die Wechselwirkung zwischen Seife und verschiedenen Alkoholen ungefähr bei der gleichen Seifenkonzentration unabhängig von der Kettenlänge des Alkohols (wenigstens von Hexanol bis zu Dekanol aufwärts) anfängt und daß auch die Wechselwirkung mit Fettsäure bei der gleichen Konzentration beginnt. Ferner scheint die Tatsache, daß der Wert der erwähnten Konzentrationsgrenze mit der Länge der Kohlenwasserstoffkette der Seife in entsprechender Weise wie der Wert der kritischen Konzentration abfällt, zu bestätigen, daß man es hier tatsächlich mit einer beginnenden Assoziation innerhalb der Lösung zu tun hat (15, 27, 52). In gleiche Richtung deutet, daß die Fettsäureionenaktivität oberhalb dieser Grenze langsamer zunimmt, als man bei einem normalen ein-einwertigen Elektrolyt erwarten sollte (23), und daß die Dissoziationskonstanten der Fettsäuren schon unterhalb der Zwischenkonzentration mit abweichenden Werten auftreten. Unter allen Umständen kann die Assoziation hier aber nur von kleinem Umfang sein und braucht in diesem ersten Stadium nicht unbedingt zu Aggregaten mit mizellaren Eigenschaften zu führen. Vielmehr kamen sowohl Stauff (27) wie ich (15, 18, 19) schon vor Jahren durch das Studium der Hydrolyse zu der Auffassung, die erstgebildeten Aggregate seien Doppelionen. Für diese unterste Konzentrationsgrenze habe ich den Namen „Grenzkonzentration" (15) oder „Grenzkonzentration der Assoziation" (the limiting association concentration LAC) (25, 26) vorgeschlagen.

Das Kleinmizellengebiet oberhalb CMC, wo die Eigenschaften der mizellaren Substanz unverändert bleiben und die Eigenschaften der Lösungen mit dem Seifengehalt (d.h. mit dem Gehalt an Mizellen) sich kontinuierlich verändern, setzt sich bis zu einer verhältnismäßig hohen Konzentration hinauf fort. Es endet erst dann, wenn sich die Eigenschaften der gelösten Substanz wieder ändern. Dies geschieht, wie wir oben sahen, bei etwa 0,15—0,25 M in den Natriumoleat- und Natriummyristylsulfatlösungen. Möglicherweise stehen die Veränderungen bei dieser Konzentrationsgrenze wiederum mit Veränderungen in der Struktur der Lösungen in Zusammenhang. Die Mizellen kommen vielleicht hier einander so nahe, daß ihre Oberflächen in Wechselwirkung miteinander treten, was zu veränderten Eigenschaften der Lösungen führen dürfte. Darüber, ob diese Wechselwirkung zur Bildung neuer Mizellen führt oder nicht, gehen die Ansichten noch immer auseinander. Wir befinden uns jedoch hier in eben dem Gebiet, wo von Heß die röntgenographische Mizellenkonzentration gefordert wurde, und wo, wie vermutet, Stauffs Großmizellen bzw. McBains lamellare Mizellen auftreten sollen. Mangels eines besseren Namens haben wir bis jetzt für diese Konzentrationsgrenze die Benennung „zweite kritische Konzentration", 2te CMC, verwendet.

Möglicherweise gibt es noch weitere Konzentrationsgrenzen oberhalb der zweiten kritischen Konzentration. Jedenfalls kennen wir eine solche, und zwar bei derjenigen Konzentration, bei der sich Kolloid und Wasser in Form einer neuen, anisotropen Phase abscheiden.

Mit meiner Übersicht wollte ich die Aufmerksamkeit auf die Tatsache richten, daß

sich die Assoziationskolloide in verschiedenen Konzentrationsgebieten recht verschieden verhalten, ferner daß die Grenzen zwischen den Gebieten oft recht scharf hervortreten, so scharf, daß es mir angebracht erscheint, von Konzentrationsgrenzen zu sprechen. Das Vorkommen solcher Grenzen ließe sich dahin deuten, daß die Assoziation, die von den freien Ionen und Molekeln über Mizellen zur Bildung einer neuen Phase führt, auf beiden Seiten der kritischen Konzentration für Mizellenbildung nicht kontinuierlich verläuft, sondern über mehrere distinkte Stufen geht. Sollten meine Ausführungen zu Diskussion und weiterer Forschung über diese Probleme angeregt haben, habe ich das Ziel meines Vortrags erreicht.

Zusammenfassung

Anhand eines großen experimentellen Materials wird nachgewiesen, daß die Assoziationskolloide (Seifen und seifenähnliche Stoffe) sich in wäßriger Lösung in verschiedenen Konzentrationsgebieten verschieden verhalten, sowie daß diese Konzentrationsgebiete durch mehr oder weniger markierte Konzentrationsgrenzen voneinander getrennt sind. Die schärfste und am besten bekannte Grenze ist die kritische Konzentration der Mizellenbildung. Weder unterhalb noch oberhalb derselben ändern sich die Eigenschaften der Lösungen kontinuierlich, sondern unterliegen innerhalb bestimmter, recht enger Konzentrationsintervalle mehr oder weniger plötzlichen Veränderungen. Auch in diesen Fällen dürfte es sachgemäß sein, von Konzentrationsgrenzen zu sprechen. In den Gebieten zwischen diesen Konzentrationsgrenzen treten die Assoziationskolloide mit konstanten Eigenschaften auf. Die Assoziationskolloide verhalten sich nur unterhalb der niedrigsten Konzentrationsgrenze in jeder Hinsicht als normale ein-einwertige Elektrolyte.

Die experimentellen Beobachtungen wurden teils der Gruppe der gallensauren Salze, teils der Gruppe der Paraffinkettensalze entnommen. Im letztgenannten Fall gelten die Beobachtungen vor allem fettsauren Salzen; auch bezüglich der Alkylsulfate und der quaternären Alkylammoniumsalze sind Daten bekannt, die darauf hindeuten, daß diese sich prinzipiell ähnlich verhalten.

Die tieferen Ursachen der verschiedenen Konzentrationsgrenzen wurden kurz erörtert; in vielen Fällen ist es möglich, ihr Auftreten auf Veränderungen in demjenigen Assoziationsprozeß zurückzuführen, der in den Assoziationskolloidlösungen mit steigender Totalkonzentration von freien Ionen und Molekeln über Mizellen zur Bildung einer neuen Phase führt.

Literatur

1) Ekwall, P., Acta Acad. Abo. Math. Physic, **6**, 1—209.
2) Ekwall, P., Z. phys. Ch. A **161**, 195 (1932). [(1927).
3) Jones, E. R. u. Bury, Ch. Phil. Mag. **4**, 841 (1927).
4) Grindley, J. u. Bury, Ch., J. Chem. Soc. **1929**, 679.
5) Davies, D.G. u. Bury, Ch., J. Chem. Soc. **1930**, 2263.
6) Lottermoser, A. u. Pueschel, F., Kolloid-Z., **63**, 175 (1933).
7) Malsch, J.u. Hartley, Z. phys. Ch. A **170**, 321 (1934).
8) Hartley, G. S., Aqueous Solutions of Paraffin Chain Salts (Paris 1936).
9) Bolam, T. R. u. Hope, J., J. Chem. Soc. **1941**, 843.
10) Ekwall, P. u. Lindström, R. E., Finnish Paper Timber J. **23**, 64 (1941). [**69**, 334 (1947).
11) Gonick, E. u. McBain, J. W., Amer. Chem. Soc.
12) McBain, J. W. u. Brady, A. P., J. Amer. Chem. Soc. **65**, 2072 (1943).
13) Ekwall, P., Kolloid-Z. **45**, 291 (1928).
14) Ekwall, P., Kolloid-Z. **77**, 320 (1936).
15) Ekwall, P., Kolloid-Z. **80**, 77 (1937).
16) Ekwall, P., Kolloid-Z. **85**, 16 (1938).
17) Ekwall, P., Fi. Kemistsamf. Medd. **1939**, 8.
18) Ekwall, P., Tekn. Fören. Finl. Förhandl. 1940.
19) Ekwall, P., Kolloid-Z. **92**, 141 (1940).
20) Ekwall, P., Kolloid-Z. **94**, 42 (1941).
21) Ekwall, P., Kolloid-Z. **97**, 71 (1941).
22) Ekwall, P., Kolloid-Z. **101**, 135 (1942). [257.
23) Ekwall, P. u. Harva, O., Fi. Kemst. Medd. **1943**,
24) Ekwall, P., VI Nord. Kemistmötet (Lund 1947).
25) Ekwall, P., Sv. Kem. Tidskr. **63**, 277 (1951).
26) Ekwall, P. und Danielsson, I., Acta Chem. scand. **5**, 973 (1951).
27) Stauff, J., Z. phys. Chem. A **183**, 55 (1938).
28) McBain, M. E. L., Dye, W. B. und Johnston, S. M., J. Amer. Chem. Soc. **61**, 3210 (1929).
29) McBain, J. W., Colloid-Science, (Boston 1950).
30) Alexander, A. E. u. Johnson, P., Colloid Science, Vol. II, Seite 667—697 (Oxford 1949).
31) Kruyt, H. R., Colloid Science (Amsterdam 1949).
32) Klevens, H. B., Chem. Rev. **47**, 1 (1950).
33) Hess, K. u. Gundermann, J., Ber. **70**, 1800 (1937).
34) Heß, K., Kießig, H. u. Philippoff, W., Naturwiss. **26**, 184 (1938). [**88**, 40 (1939).
35) Heß, K., Philippoff, W. u. Kießig, H., Kolloid-Z.
36) Stauff, J., Naturwiss. **27**, 213 (1939).
37) Stauff, J., Kolloid-Z. **89**, 224 (1939).
38) Stauff, J., Kolloid-Z. **96**, 244 (1941). [(1937).
39) Harkins, W. D., J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1428
40) Mattoon, R.W., Stearns, R. S. u. Harkins, W. D., J. Chem. Phys. **16**, 644 (1948). [Sci. **4**, 367 (1949).
41) Harkins, W. D. u. Mittelmann, R. J., Colloid
42) Debye, P. J., Colloid Sci. **3**, 407 (1948).
43) Debye, P. J., Phys. Colloid Chem. **53**, 1 (1949).
44) Bashour u. Bauman, J. Biol. Chem. **1921**, 1 (1937).
45) Roepke, R. R. u. Mason, H. L., J. Biol. Chem. **133**, 103 (1940). [Scand. **4**, 349 (1942).
46) Mellander, O. u. Stenhagen, E. Acta Physiol.
47) Johnston, S. A. u. McBain, J. W., P Roy. Soc. A **181**, 199 (1942).
48) Merrill, C. R. u. McBain, J. W., J. phys. Chem. **46**, 10 (1942).
49) Ekwall, P., Acta Acad. Abo., Math. Phys. **17**, 8 (1951).
50) Ekwall, P., Kon. Vlaamse Academie voor Wetenschappen van Belgie. Mededeelingen. (Im Druck.)
51) Ekwall, P., J. Coll. Science. (Im Druck.)
52) Ekwall, P., u. Mitarb., Unveröff. Versuchsresultate.
53) McBain, J. W., J. Amer. Chem. Soc. **65**, 2072 (1953).
54) Klevens, H. B., J. A. Oil Chem. Soc. **30**, Nr. 2 (1953).

55) Ekwall, P., Hasan, A. und Danielsson, I., Acta Chem. Scand. **6**, 440 (1952).
56) Ekwall, P. u. Smeds, K., Acta Chem. Scand. **6**, 441 (1952).
57) Ekwall, P., Danielsson, I. u. Henriksson, S., Acta Chem. Scand. **6**, 1297 (1952).
58) Ekwall, P. u. Passinen, K., Acta Chem. Scand. **7**, 1098 (1953).

Diskussion

D. G. Dervichian (Paris). Wie ist die Sättigungskonzentration von der zusätzlichen Substanz gemessen?

W. Meskat (Leverkusen). Es werde eine Reihe von Konzentrationsgrenzen (kritische Grenze, unterste Grenze usw.) dadurch definiert, daß bei verschiedenen Prüfmethoden bei verschiedenen oder z. T. auch bei gleichen Konzentrationen keine Diskontinuitäten in der Meßwerteverteilung auftreten. Sie verwenden dabei zur Festlegung dieser Grenzen gewisse Mittelungen. Da aus dem gezeigten Kurvenmaterial nur folgt, daß zu jeder Prüfmethode eine ihr spezifische Konzentrationsgrenze gehört, die mit den Grenzwerten einer anderen Prüfmethode übereinstimmen kann, aber nicht muß, so sehe ich in den verschiedenen definierten Konzentrationsgrenzen eine gewisse Willkür, zumindest aber eine willkürliche Bewertung der angewandten Prüfmethoden. Es besteht damit die Gefahr einer Fehlbewertung der erhaltenen Ergebnisse.

Helferich (Göttingen). Auf welche Weise ist die Aktivität des mizellbildenden Ions, z. B. Laurat-Ions bestimmt worden?

F. H. Müller (Marburg). Wie scharf sind experimentell die Unstetigkeiten in den verschiedenen Eigenschaftskurven gegeben? Ich frage deshalb, weil es mich interessiert, ob die zuweilen etwas abweichende Temperaturlage außerhalb der experimentellen Fehler liegt, so daß sich die Umwandlungen nicht in allen Kurven am gleichen Temperaturpunkt bemerkbar machen.

Schlußwort: Ekwall.

Zu Dervichian: Um die Sättigungskonzentration der solubilisierten Substanz zu bestimmen, wandten wir verschiedene Methoden an: Messung der Veränderung des Brechungsindexes mittels Flüssigkeitsinterferometer, Messung der Trübung mittels Nephelometer, Messung der Absorption im Ultravioletten oder Sichtbaren mittels Spektrophotometer, Messung der Fluoreszenzintensität, Leitfähigkeitsmessungen, polarographische Bestimmungsmethoden usw. Die Wahl der Methode hing von den Eigenschaften des zu untersuchenden Systems ab.

Zu Meskat: Ich erinnere daran, ich habe zu Anfang meines Vortrages die Aufmerksamkeit darauf gerichtet, daß sich diejenigen Veränderungen, die in der Gegend der kritischen Konzentration auftreten, immer über ein größeres bzw. kleineres Konzentrationsgebiet erstrecken und es daher vielleicht besser wäre von einem „kritischen Konzentrationsgebiet" anstatt einer einzigen kritischen Konzentration zu sprechen. Wenn dies nur mit der schärfsten Konzentrationsgrenze der Fall ist, so ist selbstverständlich zu erwarten, die übrigen Konzentrationsgrenzen seien noch weniger markiert, und es werde schwierig sein, ihre Lage mittels einer einzigen Konzentrationsangabe festzulegen. Folglich muß man sich begnügen, ihre Lage in ein gewisses, allerdings recht enges Konzentrationsinterwall zu verlegen. Um das Vorkommen einer Konzentrationsgrenze nachweisen zu können, verfuhr ich folgendermaßen: Die Werte derjenigen Konzentrationen, bei denen mittels verschiedener experimenteller Methoden plötzliche Eigenschaftsveränderungen nachgewiesen werden konnten wurden miteinander verglichen. Hierbei zeigte es sich, daß sich immer mehrere Eigenschaften gleichzeitig d. h. innerhalb desselben, recht engen Konzentrationsintervalls veränderten. Wo dies der Fall ist, habe ich von einer Konzentrationsgrenze in dem im Frage stehendem Intervall gesprochen. Es liegt natürlich in der Natur der Sache, daß verschiedene experimentelle Methoden nicht ganz dieselben Werte ergeben können.

Zu Helferich: Die Aktivität der Laurationen in Natriumlauratlösungen wurde mit Hilfe einer Ag/AgLaurat-Elektrode potentiometrisch gemessen. (Ekwall u. Harva, Fi. Kemist. Medd. **1943**, 257.)

Zu Müller: Die Schärfe hängt von der Bestimmungsmethode und den experimentellen Bedingungen ab und variert von Fall zu Fall. Ich habe versucht, sie in den Tabellen und Kurven in den verschiedenen Fällen durch Angabe eines unteren bzw. oberen Konzentrationswerts anzudeuten. I. a. verschiebt sich die Lage der Konzentrationsgrenzen mit steigender Temperatur etwas nach oben hin. Klevens z. B. hat Beobachtungen über das Ansteigen der kritischen Konzentration mit Temperatur veröffentlicht. Wir konnten feststellen: die Lage der Grenzkonzentration des Kaprinats verlagert sich bei einer Temperatursteigerung von 20° C zu 40° C von 0,022 M zu 0,028 M (Solubilisierung von Dekanol-1). In meiner Tabelle liegen die äußersten Konzentrationswerte für die Grenzkonzentration des Kaprinats bei 0,01 und 0,035 M; die meisten Werte liegen jedoch im Konzentrationsintervall 0,02 — 0,03 M. Einige Messungen waren bei 20° C, andere bei 40° C ausgeführt worden, und voraussichtlich wird man eine noch genauere Übereinstimmung finden, wenn nur Messungen mit einander verglichen werden, die bei derselben Temperatur ausgeführt wurden.

Aus dem Philips Forschungslaboratorium N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven-Niederlande

Das Kräftespiel zwischen Teilchen in lyophoben Kolloidsystemen

Von E. J. W. Verwey

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Februar 1954)

Die hier gegebenen Betrachtungen sind hauptsächlich theoretischer Art und beziehen sich auf Untersuchungen, die zum größten Teil schon während der Kriegsjahre ausgeführt und im Jahre 1948 in Buchform publiziert wurden (1). Da eine Übersicht in deutscher Fassung noch nicht vorliegt, sei im folgenden eine kurze Zusammenfassung gegeben, wobei nur die physikalischen Grundgedanken behandelt werden. Für eine ausführliche und quantitative Erörterung sei auf das obengenannte Buch verwiesen oder auf mehr oder weniger ausführliche Zusammenfassungen, welche an anderen Stellen gegeben wurden (2). Eine ziemlich ausführliche Darstellung wurde z. B. vor einiger Zeit von J. Th. G. Overbeek (3) im ersten Teil von H. R. Kruyts neuem Buch, „Colloid Science", veröffentlicht.

Es handelt sich um das Problem der Kräfte, welche in lyophoben Kolloidlösungen zwischen den Teilchen wirksam sind. Das ist offensichtlich das Grundproblem für lyophobe Kolloidsysteme und soll die physikalische Erklärung abgeben für die bekannten Erscheinungen der Koagulation (Flockulierung) und Peptisation (Deflockulierung), eventuell auch für subtilere Erscheinungen, welche auf der Wechselwirkung der Kolloidteilchen beruhen wie Thixotropie, Bildung von „Schillerschichten", Taktoiden, usw.

Der erste Punkt, welcher zu behandeln wäre, ist der, daß das allgemeine Verhalten von lyophoben Kolloidlösungen, Suspensionen usw. uns zu der Annahme zwingt, daß die Kräfte zwischen den Teilchen über ziemlich große Abstände wirksam sind. Daß unter gewissen Bedingungen Abstoßungskräfte größerer Reichweite wirksam sind, geht z. B. klar hervor aus einer schönen Arbeit von Bergmann, Löw-Beer und Zocher (4), die im Sediment gewisser Sole (z. B. WO_3-Sole) Parallelstellung der blättchenförmigen Teilchen beobachten konnten, wobei optisch festgestellt werden konnte, daß die Teilchen sich gegenseitig über eine gewisse Distanz (je nach Elektrolytgehalt $2-6 \times 10^{-5}$ cm) fernehielten. Das nicht nur Abstoßungskräfte größerer Reichweite, sondern auch zu gleicher Zeit noch eine schwache Anziehung über größeren Abstand anwesend sein können, so daß Abstoßungs- und Anziehungskräfte einander im Gleichgewicht halten, wenn die Teilchen eine gewisse Entfernung gegeneinander haben, kann vielleicht aus den Beobachtungen von J. D. Bernal (5) in Solen des Tabakmosaik-Virus oder aus der Taktoid-Bildung in anorganischen Solen mit anisometrischen Teilchen (z. B. V_2O_5) geschlossen werden. Aber auch das ganze Stabilitätsverhalten lyophober Kolloide deutet darauf hin, daß die Erscheinungen nur auf einem Wechselspiel von Anziehungs- und Abstoßungskräften beruhen können, welche also beide eine gewisse Reichweite haben müssen. Die physikalische Bedeutung des Begriffes „Reichweite" (sowohl bei abstoßenden und anziehenden Kräften) muß dabei allerdings etwas genauer definiert werden, denn es ist wahrscheinlich, daß diese Kräfte mit zunehmenden Abständen allmählich abklingen; es ist zweckmäßig, hierbei die Distanz, bei der die Wechselwirkungsenergie noch in der Größenordnung kT bleibt, zugrunde zu legen.

Wenn wir das Problem der Stabilität der lyophoben Kolloide mehr quantitativ betrachten wollen, d. h. wenn wir quantitativ verstehen wollen, warum unter geeigneten Bedingungen die Abstoßung zwischen den Teilchen vorherrscht (stabiles System), unter anderen Bedingungen aber die gegenseitige Anziehung überwiegt (Flockung), ist eine genauere Untersuchung der Natur dieser Kräfte notwendig.

Vorversuche zur Deutung der physikalischen Natur der Anziehungskräfte wurden erstmalig von Kallmann und Willstätter (6) durchgeführt. Sie haben postuliert, daß die Anziehungskräfte beruhen auf den Van-der-Waals-London-Kräften zwischen den Atomen, welche die Kolloidteilchen aufbauen. Die Van-der-Waals-London Kräfte zwischen zwei Atomen sind allerdings sehr

chwach und haben nur eine geringe Reichweite (von der Größenordnung eines Atomdurchmessers). Man muß aber in Betracht ziehen, daß diese Kräfte auf Grund ihrer von London quantenmechanisch gedeuteten Natur in erster Annäherung additiv sind. Wenn wir also zwei Kolloidteilchen betrachten, dann müssen wir berücksichtigen, daß es eine Anziehung gibt zwischen jedem Atom im ersten Teilchen und jedem Atom im zweiten Teilchen, welche also alle zusammenwirken und zur Anziehung zwischen den beiden Kolloidteilchen beitragen. Da nun nach der Theorie die Anziehungskraft zwischen zwei Atomen nach r^{-7} abklingt, das Anziehungspotential zwischen den beiden Atomen also nach r^{-6} geht, können wir das Anziehungspotential zwischen zwei aus vielen Atomen bestehenden Kolloidteilchen mittels einer einfachen Integration beschreiben (dV_1 und dV_2 sind Volum-Elemente in den Teilchen 1 und 2):

$$V_A \sim \int \frac{dV_1 \cdot dV_2}{r^6}$$

Da jedes Volum-Element dV einem Produkt $dx \cdot dy \cdot dz$ gleichgestellt werden kann, ist dieses Integral nach der Längendimension invariant. Das bedeutet also, daß das Anziehungspotential zwischen zwei gleich großen Teilchen, unabhängig von der Teilchengröße, für gleiche relative Abstände (Teilchendistanz ausgedrückt in Teilchendurchmesser) den gleichen Wert erhält. Das Van-der-Waals-London-Anziehungspotential zwischen zwei Kolloidteilchen hat also auch eine Reichweite, welche ungefähr der Größe des Teilchendurchmessers entspricht.

Viele Autoren haben darauf die Bedeutung der Van-der-Waals-London-Kräfte für Kolloide diskutiert z. B. J. H. de Boer und H. C. Hamaker (7).

Für eine quantitative Verwertung ist jedoch außerdem eine Berechnung der Abstoßkräfte notwendig. Diese Berechnung war verhältnismäßig schwierig. Verschiedene Autoren haben sich mit diesem Problem beschäftigt. In allen diesen Betrachtungen wurde die physikalische Natur der Abstoßungskräfte, in Übereinstimmung mit besonders von H.R. Kruyt und H. Freundlich hervorgehobenen Auffassungen über die Stabilität von lyophoben Kolloiden, mit der Anwesenheit einer elektrolytischen Doppelschicht um die Oberfläche der Teilchen in Zusammenhang gebracht. Die Ausführungen dieser Autoren haben zum Teil schon zu Teillösungen des Problems geführt wie z. B. in der obengenannten Arbeit von Bergmann, Löw-Beer und Zocher und auch in einigen Abhandlungen russischer Autoren (Frumkin, Derjaguin), zum Teil aber auch zu Fehlversuchen.

Wir haben deshalb das Problem der Abstoßung eingehend untersucht und dann versucht, unter Heranziehung der Anziehungskräfte zu einer mehr oder weniger quantitativen Theorie für die ganze Wechselwirkung zu kommen. Wir wollen also hier diese Abstoßung als Folge der Wechselwirkung der Doppelschichten etwas näher betrachten.

Die Herkunft der Doppelschichten in den Teilchenoberflächen ist offenbar ein Problem, das in der Kolloidchemie und in der Elektrochemie mehrfach untersucht worden ist. Wir wollen uns damit begnügen festzustellen, daß man meistens zwei Fälle hat, die sich leicht unterscheiden lassen. Der erste Fall ist derjenige, bei dem die Aufladung der Teilchen durch Adsorption kapillar-aktiver Ionen erfolgt, wie z. B. in stabilisierten Emulsionen. Der zweite Fall ist derjenige, bei dem die Aufladung der Teilchen durch ein potentialbestimmendes Ionenverteilungsgleichgewicht stattfindet. Im letzten Fall ist, durch die Arbeiten von Wo. Pauli und E. Lange, im Prinzip die Möglichkeit gegeben, die wichtigsten Größen der Doppelschicht, wie z. B. das Doppelschichtpotential, mittels analytischer oder elektrochemischer Methoden zu bestimmen.

Für eine quantitative Behandlung der Doppelschicht müssen gewisse Vereinfachungen eingeführt werden. Meistens wird eine flache homogene Innenladung der Doppelschicht vorausgesetzt und eine diffuse, d. h. in einer Richtung senkrecht zur Oberfläche allmählich abklingende, äußere Gegenladung. Spezifische Effekte der Oberfläche werden also ganz vernachlässigt. Für die räumliche Verteilung der Ladungen in der Doppelschicht können wir die schon alten Betrachtungen von Gouy-Chapman verwenden, beziehungsweise die Verfeinerung der Theorie, die von O. Stern vorgeschlagen wurde. In diesem Zusammenhang ist es wichtig zu bemerken, daß eine Annäherung, wie von Debye-Hückel in der Elektrolyttheorie verwendet, in der Kolloidchemie nicht anwendbar ist. Diese Annäherung ist nur dann anwendbar, wenn das elektrische Potential überall in der Doppelschicht kleiner als 25 mV bleibt;

bekanntlich sind die Potentiale meistens sehr viel größer. Durch die Verwendung der Debye-Hückel-Annäherung bekommt man also sicher keine quantitativ richtigen Resultate, und es stellt sich ferner heraus, daß man in dieser Weise besonders charakteristische Erscheinungen, wie z. B. den großen Einfluß der Valenz der Ionen in der Lösung, nicht erfaßt. In der nachfolgenden Diskussion wollen wir zweckmäßigerweise mit der aus der Debye-Hückelschen Elektrolyttheorie bekannten Größe H operieren, weil die Dicke der Doppelschicht und der in der Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen eine Rolle spielende Abstand sich am besten im Vergleich der Größe $1/H$ messen lassen, wobei für ein (symmetrischer) Elektrolyt mit der Valenz v und der Konzentration n (Anzahl Ionen beider Arten pro cm³) in einem Lösungsmittel der Dielektrizitätskonstante ε gilt:

$$H^2 = \frac{8\,\pi n v^2 e^2}{\varepsilon\, kT}.$$

Wir wollen nun untersuchen, wie sich die Ladungs- und Potentialverteilung ändert, wenn zwei Teilchen sich einander nähern. Das wird in Abb. 1 schematisch veranschaulicht, und zwar für den einfachen Fall von zwei flachen Doppelschichten (also z. B. für zwei parallele plattenförmige Teilchen). Außerdem ist angenommen, daß die elektrolytische Doppelschicht die Folge eines potentialbestimmenden Ionenverteilungsgleichgewichts ist, so daß die Ladungen sich immer so anpassen, daß das Potential der Teilchenoberfläche konstant bleibt. Der Potentialverlauf für zwei Doppelschichten in Wechselwirkung wird in ähnlicher Weise berechnet, wie für den Fall einer einzelnen Doppelschicht und ist für zwei verschiedene Werte der Plattendistanz ($2d$) gegeben (nebst $d = \infty$, auf der rechten Seite des Bildes). Man sieht, daß — wenn sich die Platten einander nähern — das Potentialgefälle in der Lösung allmählich verschwindet; das bedeutet aber, daß auch die Doppelschichtladung allmählich verschwindet. Man berechnet z. B. für den in Bild 1 gegebenen Fall, daß die Ladung zwischen den Platten für $Hd = 1$ schon fast bis zur Hälfte des Wertes für $Hd = \infty$ abgesunken ist. Für $Hd = 0$ ist die Doppelschicht vollständig verschwunden. Daß das Verschwinden der Doppelschicht schon für eine Plattendistanz von einigen Malen $1/H$ merklich einsetzt und sich dann allmählich fortsetzt, ist offenbar eine Folge der räumlichen Verteilung der diffusen, äußeren Ladung der Doppelschicht in der Lösung. Diese ist verknüpft mit dem thermischen Ausbreitungsdrang der Gegenionen: das Ausmaß der diffusen Ladungswolke ist bekanntlich bestimmt durch das Gleichgewicht zwischen der elektrostatischen Anziehung der Gegenionen durch die Oberflächenladung der Teilchen und ihrem Diffusionsstreben in der Richtung der Lösung.

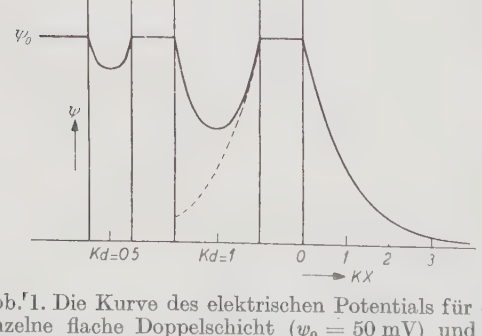


Abb. 1. Die Kurve des elektrischen Potentials für eine einzelne flache Doppelschicht ($\psi_0 = 50$ mV) und für zwei einander durchdringende Doppelschichten (1 — 1-wertiges Elektrolyt): $Hd = 0{,}5$, $Hd = 1$ und $Hd = \infty$

Man kann nun sofort einsehen, daß diese Ladungsverminderung als Folge der Durchdringung und Wechselwirkung der Doppelschichten Arbeit kostet, also zu Abstoßung führt, denn die Bildung der Doppelschicht am einzelnen Teilchen ist ein Vorgang, welcher autogen, also unter Gewinn von freier Enthalpie, erfolgt, und zwar deswegen, weil dabei chemische Energie gewonnen wird. So wird zum Beispiel ein Silberjodidteilchen in einer gesättigten wässerigen Lösung von AgI negativ aufgeladen, weil die I^--Ionen eine größere (chemische) Affinität für die Silberjodid-Oberfläche haben als die Ag^+-Ionen. Bei der partiellen Unterdrückung der Doppelschicht wie sie im oben betrachteten Falle der Wechselwirkung erfolgt, muß also, umgekehrt, Arbeit geliefert werden, z. B. um die I^--Ionen aus der AgI-Oberfläche wieder in die Lösung zurückzuführen.

Um nun die Abstoßung infolge der Wechselwirkung zu verwerten, können wir am besten die gegenseitige potentielle Energie von zwei Teilchen als Funktion ihrer Distanz betrachten. Diese potentielle Energie bekommen wir sofort, wenn wir die freie Enthalpie eines Systems von zwei Doppelschichten in Wechselwirkung berechnet haben. Man kann diese Berechnungen mit Zuhilfenahme von gewissen

Vereinfachungen für verschiedene Fälle durchführen z. B. für den oben schon diskutierten Fall von zwei parallelen plattenförmigen Teilchen, oder für zwei kugelförmige Teilchen. Man findet so, daß die potentielle Energie der Abstoßung mit zunehmender Teilchendistanz im allgemeinen ungefähr exponentiell abklingt, und zwar umso schneller, je größer die Konzentration des Elektrolyts im Solmedium und je höher die Valenz der Ionen ist.

Die so erhaltene potentielle Energie für die Abstoßung (oder das Abstoßungspotential) als Funktion der Teilchendistanz kann man mit dem oben schon diskutierten Anziehungspotential kombinieren. Für zwei parallele Platten geht das van-der-Waals-London-Anziehungspotential nach d^{-2}. Hieraus sieht man sofort, daß für sehr kleine Abstände das Attraktionspotential immer größer ist als das Abstoßungspotential, weil ersteres, theoretisch, nach $-\infty$ geht, und letzteres für $d = 0$ noch einen endlichen Wert hat. Da aber umgekehrt eine exponentielle Funktion schließlich immer schneller abklingt als eine Potenzfunktion, wird auch für größere Abstände erwartungsgemäß das Anziehungspotential wieder vorherrschen, obwohl es dort vielleicht schon einen sehr niedrigen Wert hat. Für intermediäre Abstände gibt es aber die Möglichkeit, daß das Abstoßungspotential größer wird als das Anziehungspotential. In diesem Falle wird also die Totalpotentialkurve ein Maximum aufweisen und es müssen also die Teilchen eine Potentialschwelle überschreiten, wenn sie sich einander nähern. Dies wird illustriert in Abb. 2, in der wir einige berechnete Totalpotentialkurven für zwei parallele Platten

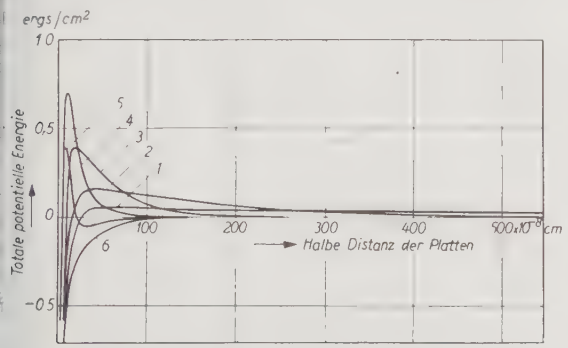


Abb. 2. Totalpotentialkurven, für $A = 10^{-12}$ und $\psi_0 = 100$ mV (1 — 1-wertiger Elektrolyt), für variierende Ionenkonzentrationen:

Kurve	1	2	3	4	5	6
$K =$	10^5	$10^{5,5}$	10^6	$10^{6,5}$	10^7	$10^{7,5}$ cm^{-1}
$n =$	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1 aeq/liter

angegeben haben, wobei das Doppelschichtpotential gleich 100 mV angesetzt wurde und die Lösung einen 1—1-wertigen Elektrolyt enthält. Wie in der Unterschrift angegeben, gelten die Kurven für verschiedene Werte der Elektrolytkonzentration (für A, einen Faktor, welche die van-der-Waals-London-Anziehung bestimmt, wurde der plausible Wert $A = 10^{-12}$ angesetzt).

Man sieht in Abb. 2, daß für sehr verdünnte Elektrolytlösungen das Potentialmaximum sehr breit ist. Für größere Elektrolytkonzentrationen wird das Maximum immer schmäler, d. h., daß die Teilchen sich immer mehr annähern können, ohne daß die gegenseitige Abstoßung merklich in Erscheinung tritt. Anfänglich wird die Potentialbarriere noch höher, doch aus dem Übergang von Kurve 4 nach Kurve 5 sieht man, daß später die Potentialschwelle nicht nur schmäler, sondern auch niedriger wird. Beim Übergang von Kurve 5 nach Kurve 6 (also zwischen 1/10 normal und 1 normal Elektrolytlösung) sieht man das Maximum vollständig verschwinden. Im letzten Falle können die Teilchen sich also ungehindert annähern und es findet für kleinere Abstände sogar eine Anziehung statt. Die Kurven 1—5 korrespondieren also mit stabilen Kolloidsystemen; Kurve 6 korrespondiert mit einem geflockten System. Die Kurven von Abb. 2 bieten also in großen Zügen schon eine Erklärung für den Vorgang der Elektrolytkoagulation und für die Kolloidstabilität für niedrigere Elektrolytkonzentrationen. Man kann in dieser Weise berechnen, für welchen Wert der Elektrolytkonzentration das Maximum in der Kurve gerade verschwindet. Für plattenförmige Teilchen und unter Anwendung der Gouy-Chapmanschen Theorie, wobei außerdem noch angenommen wird, daß das Doppelschichtpotential ziemlich groß ist (z. B. größer als 100 mV), kann man Näherungsformeln ableiten, woraus sich in dieser Weise für die „Flockungswerte" von 1 — 1, 2 — 2 und 3 — 3-wertigen Elektrolyten ein sehr elegantes Resultat berechnen läßt. Nach der Theorie soll diese Flockungskonzentration, ausgedrückt in Molen pro Liter, sich nämlich verhalten wie:

$$1 : (1/2)^6 : (1/3)^6 = 100 : 1{,}6 : 0{,}13;$$

dies steht in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung (Regel von Schulze-Hardy).

Obige Betrachtungen sollen nur zeigen, daß die Theorie im Prinzip erlaubt, das ganze Stabilitätsverhalten von Kolloiden zu beschreiben. Für eine genauere Untersuchung wird man weniger grobe Betrachtungen heranziehen müssen. So wird man z. B. öfters die theoretisch mehr verwickelten Gleichungen und Berechnungen für kugelförmige Teilchen verwenden. In vielen Fällen scheint es notwendig, anstatt der Gouy-Chapmanschen Theorie die von Stern gegebene Verfeinerung (wobei z. B. auch die endliche Größe der Ionen in Betracht gezogen wird) zu verwenden. Außerdem muß natürlich in einer vollständigen Flockungstheorie auch die kinetische Energie der Kolloidteilchen berücksichtigt werden, wie z. B. ausgeführt in der Smoluchowsky-Fuchsschen Theorie der Flokkungskinetik. Man findet darüber mehr im oben zitierten Buch oder in einigen Arbeiten, welche in letzter Zeit in Overbeeks Laboratorium in Utrecht ausgeführt wurden. So hat E. L. Mackor (8) die Theorie durch Untersuchungen an AgI-Solen in Mischungen von Wasser und Aceton geprüft, wobei z. B. der Einfluß der Änderung der Dielektrizitätskonstante des Mediums verfolgt wurde. H. Reerink (9) hat die Theorie der Flockung genauer geprüft, wobei der Flockungsvorgang durch Messung der Lichtzerstreuung beobachtet wurde und wobei z. B. auch die Teilchengröße der bei den Untersuchungen gebrauchten wässerigen Silberjodid-Sole variiert wurde. In beiden Untersuchungen konnte die Brauchbarkeit der Theorie in großen Zügen bestätigt werden. Es wurde aber ebenfalls festgestellt, daß noch gewisse Verfeinerungen der Theorie notwendig sind.

Eine der Schwierigkeiten in einer weiteren Ausarbeitung der Theorie ist die, daß die Theorie der van-der-Waals-London-Anziehung wahrscheinlich noch nicht eindeutig ist. Das hat sich schon in markanter Weise während unserer eigenen Untersuchungen in Eindhoven gezeigt. Unsere theoretischen Untersuchungen wurden damals veranlaßt durch experimentelle Untersuchungen (10) die ich schon früher über die Stabilität von Suspensionen, besonders in organischen Medien und über die elektrophoretische Bedeckung in solchen Suspensionen, ausgeführt hatte. Dabei wurde gefunden, daß eine sehr große Ähnlichkeit zwischen dem Stabilitätsverhalten von Suspensionen und feineren Kolloiden besteht, wenn man nur berücksichtigt, daß die Sedimentation der einzelnen Teilchen bei der viel gröberen Suspension sehr viel schneller geht. Nach unserer Theorie aber würde man einen merklichen Unterschied zwischen beiden erwarten und zwar deshalb, weil die Theorie für Kolloide mit großen Teilchen eine neue Art von Flockung voraussagte. Diesen Punkt können wir mittels Kurve 5 in Abb. 2 näher illustrieren. Wie oben schon gesagt, wird nach der Theorie die van-der-Waals-London-Anziehung für große Teilchendistanzen immer vorherrschend sein. Infolgedessen wird die Totalpotentialkurve von zwei Teilchen für große Distanz immer ein flaches Minimum aufweisen. In den Kurven 1 und 4 ist das Minimum so wenig ausgeprägt, daß es in der Zeichnung nicht erkennbar ist. Kurve 5 zeigt das theoretisch zu erwartende Minimum aber deutlich. Nach der Theorie soll dieses sekundäre Minimum für größere Teilchen in Elektrolytlösungen geeigneter Konzentrationen eine Tiefe eines Vielfachen von kT aufweisen. Infolgedessen würde man erwarten, daß die Teilchen sich gegenseitig in dieser Distanz festhalten. Eine derartige Flockung wurde aber in den obengenannten Suspensionen nicht beobachtet. Hier erschien also unsere Theorie zu direkt unrichtigen Ergebnissen zu führen. Nach einem Vorschlag von J. Th. G. Overbeek wurde diese Diskrepanz dann von einer von H. B. G. Casimir und D. Polder (11) gegebenen Verbesserung der Theorie der van-der-Waals-London-Anziehung beseitigt. Nach dieser Theorie fällt das van-der-Waals-London-Potential für größere Abstände schneller ab, als nach der einfachen Londonschen Theorie zu erwarten wäre. Hiermit hatte also eine kolloidchemische Theorie merkwürdigerweise die theoretische Physik befruchtet und eine Erweiterung der Theorie der zwischenatomaren Kräfte veranlaßt.

Auch nach dem von Casimir und Polder gegebenen Gesetz für die van-der-Waals-London-Anziehungskräfte für größere Abstände bleibt das sekundäre Minimum in den Totalpotentialkurven mit einem Maximum bestehen. Nur ist das Minimum nach der verbesserten Theorie beträchtlich weniger tief. Es bleibt also noch die Möglichkeit, daß dieses Minimum eine Rolle spielt in der Erklärung der Bildung von Taktoiden usw. in Kolloidlösungen von V_2O_5 oder Tabakmosaik-Virus, besonders weil bei parallel orientierten Blätt-

chen oder zylindrischen Stäbchen die Wirkung des Minimums sich über größere Flächen oder Längen verstärken kann. Es scheint aber verfrüht, hierüber Genaueres auszusagen, bevor größere Sicherheit besteht über die Zulässigkeit der verwendeten Gesetze für das Anziehungspotential und bevor unabhängige Bestimmungen der van-der-Waals-Konstante A zur Verfügung stehen.

In diesem Zusammenhang möchte ich noch eine ebenfalls in Overbeeks Laboratorium ausgeführte Arbeit von M. J. Sparnaay (12) erwähnen. Sparnaay hat mittels einer Anordnung, welche schematisch in Abb. 3 gegeben wird, die van-der-Waals-London-Attraktion zwischen zwei plattenförmigen Gläschen (a_1, a_2) sorgfältig gemessen. Die obere Platte ist dabei federnd aufgehängt; kleine Verlagerungen dieser Platte können durch Messung der Kapazität zwischen den metallisierten Plättchen c_1 und c_2 festgestellt werden. Die Messungen sind noch zu ungenau, um die Londonsche Theorie oder Verbesserungen derselben im einzelnen zu prüfen. Die Messungen zeigen aber sehr deutlich eine Attraktion zwischen den beiden Blättchen, wie ungefähr nach der Theorie erwartet, und lassen die Aussage zu, daß die van-der-Waals-Konstante wahrscheinlich einige mal größer ist, als nach der einfachen Londonschen Theorie vorhergesagt. Man kann die Versuche von Sparnaay sicher als eine Bestätigung für die Auffassung betrachten, daß die van-der-Waals-London-Anziehungskräfte für Kolloidsysteme reellen Wert haben und also, wie in unserer Theorie angegeben, eine ausschlaggebende Rolle in der Koagulation spielen müssen.

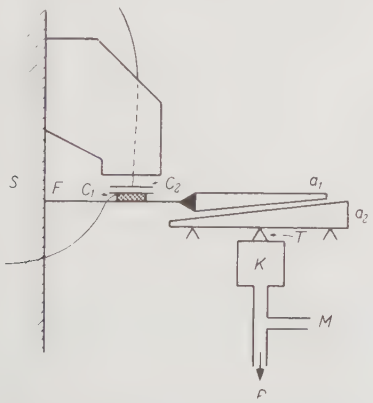


Abb. 3. Direkte Messung der van-der-Waals-London-Anziehung zwischen zwei plattenförmigen Gläschen nach Overbeek und Sparnaay. Wichtigster Teil der Meßanordnung (schematisch)

Die allgemeinen Grundlagen unserer Theorie sind in letzter Zeit noch von S. Levine (13) und besonders Y. Ikeda (14) überprüft und in verschiedener Hinsicht erweitert worden.

Abschließend kann man sagen, daß man in den van-der-Waals-London-Anziehungskräften und Abstoßungskräften infolge der Doppelschichtwechselwirkung eine hinreichende Grundlage hat, um das Kräftespiel zwischen Teilchen in lyophoben Kolloidsystemen mehr oder weniger quantitativ zu verfolgen, wobei nur die Hoffnung ausgesprochen werden muß, daß es gelingen möge, die Theorie zu verfeinern und auch für eine größere Anzahl von Objekten zu überprüfen.

Zusammenfassung

Das Verhalten und insbesondere die Stabilität lyophober Kolloidsysteme werden mit Hilfe einer Theorie gedeutet, nach der die zwischen den Kolloidteilchen wirksamen van der Waals-London-Anziehungskräfte der Abstoßung elektrolytischer Doppelschichten entgegenwirken.

Auf die Natur dieser Kräfte wird näher eingegangen.

Die Ergebnisse der Theorie weisen u. a. eine elegante Erklärung der bekannten Regel von Schulze-Hardy auf, und damit eine weitere Ausbreitung unserer Kenntnis der van der Waals-London-Kräfte.

Schrifttum

1) Verwey, E. J. W. und J. Th. G. Overbeek, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids (Amsterdam 1948).

2) E. J. W. Verwey, und J. Th. G. Overbeek, Trans. Faraday Soc. **42B**, 117 (1946); E. J. W. Verwey, in Jerome Alexander, Colloid Chemistry (1950), New-York, 47—66 (siehe auch W. D. Harkins, The Physical Chemistry of surface films, Reinhold (New-York 1952).

3) Overbeek, J. Th. G., in Colloid Science I, herausgegeben von H. R. Kruyt (Amsterdam 1952).

4) Bergmann, P., P. Löw-Beer und H. Zocher, Z. phys. Chemie **A 181**, 301 (1938).

5) Bernal, J. D. und I. Fankuchen, J. chem. Physiology **25**, 111 (1941).

6) Kallmann, H. und M. Willstätter, Naturwiss. **20**, 952 (1932).

7) Boer, J. H. de, Trans. Faraday Soc., **32**, 21 (1936); H. C. Hamaker, Rec. trav. chim., **55**, 1015 (1936); **56**, 3, 277 (1937).

8) Mackor, E. L., Dissertation Utrecht 1951; siehe auch Rec. trav. chim. **70**, 457, 663, 747, 763, 841 (1951).

9) Reerink, H., Dissertation Utrecht 1952.

10) Verwey, E. J. W., Rec. trav. chim. **60**, 618 (1941).
11) Casimir, H. B. G. und D. Polder, Phys. Rev. **73**, 360 (1948).
12) Sparnaay, M., Dissertation Utrecht 1952.
13) Levine, S., Proc. Phys. Soc., London A **66**, 357—365 (1953).
14) Ikeda, Y., J. Phys. Soc., Japan, 8, 49 (1953).

Diskussion

Jacobi. Weichen die Ladungen, welche auf Absorption von Emulgatoren beruhen, bei Annäherung zweier Suspensionsteilchen aus?

Verwey: Ja.

Jacobi: Daraus folgt, daß bzgl. der stabilisierenden Wirkung der Ladung Emulsionen mit wachsender Teilchengröße stabiler werden.

Praktisch wirkt dem die Sedimentationstendenz entgegen.

E. Manegold (Höxter). Freundlich berechnete bereits Potential-Abstandskurven und brachte das Auftreten des Minimums mit der thixotropen Erstarrung in Zusammenhang.

Van den Tempel erklärt dadurch das Auftreten der reversiblen Flockung von Emulsionen.

F. H. Müller (Marburg/L.). Herr Zocher wies in einem kürzlich in Marburg gehaltenen Vortrag darauf hin, daß die Existenz des Taktoidzustandes mit Hilfe Ihrer Theorie, d. h. auf Grund des flachen Potentialminimums in größerem Abstand erklärt werden könnte.

Meine Frage ist die: bleibt dieses Minimum und damit obige Deutungsmöglichkeit auch mit Ihren neueren Rechnungen bei Berücksichtigung der relativistischen Korrektur der Ladungskräfte bestehen, und halten Sie überhaupt diese Deutung des Taktoidzustandes für möglich?

E. Matijević (Zagreb). Der Herr Vortragende hat uns gesagt, daß der beste Wert der van der Waalsschen Konstante $A = 2 \cdot 10^{-12}$ ist.

Aus den Versuchen von Overbeek und Sparnaay geht hervor, daß derselben Konstanten ein Wert von $2 \cdot 10^{-11}$ zukommt. Wie kann man diese Differenz erklären?

Weiterhin möchte ich bemerken, daß wir in Zagreb im Physikalisch-chemischen Institut der Universität unter Leitung von Professor Težak seit Jahren eingehend die Elektrolytkoagulation der lyophoben Kolloide, vor allem der Silberhalogenid-Sole in statu nascendi, untersucht haben. Wir konnten feststellen, daß unsere experimentellen Resultate mit der Theorie von Herrn Verwey und Overbeek nicht im Einklang stehen. Ich habe darüber auf der letzten Kolloidtagung in Köln berichtet. Wir glauben, daß man die Ladung auf der Teilchenoberfläche nicht als „verschmiert" annehmen darf. Bei einer Entfernung der potentialbestimmenden Ionen, die an der Oberfläche der Solpartikeln adsorbiert sind, die 40 Å ausmacht, kann eine kumulative Wirkung der Ladung nicht vorausgesetzt werden. Man kann unserer Ansicht nach jedes potentialbestimmende Ion auf der Oberfläche und sein Gegenion in der Lösung als ein isoliertes Ionenpaar betrachten, das dem Assoziations-Dissoziations-Gleichgewicht unterliegt ebenso wie die anderen Ionenpaare in der Elektrolytlösung. Zwischen der Bildung der Ionenpaare in der Lösung und an der Oberfläche muß ein korrespondierender Zustand herrschen. Wenn dieser gestört wird, haben wir den ersten Impuls für die Koagulation oder Peptisation. Mich würde die Stellungnahme des Herrn Vortragenden zu unseren Anschauungen interessieren.

Schlußwort: Verwey.

Zu Müller: Ja.

Zu Matijević: Es scheint möglich, daß in einer genaueren Theorie der Wechselwirkung zwischen den Solpartikeln der Unterschied zwischen den beiden A-Werten geringer sein wird.

Aus dem Institut für anorganisch-analytische und physikalische Chemie der Universität Bern, Schweiz

Ordnungsvorgänge bei kolloiddispersen Hydroxyden und Hydroxysalzen

Von W. Feitknecht

Mit 18 Abbildungen

(Eingegangen am 12. September 1953)

I. Einleitung

Zu den wichtigsten Aufgaben der Kolloidchemie gehört die Erforschung des inneren Aufbaues der Kolloidteilchen und die Ermittlung ihrer Größe und Form. Diese Probleme sind bei den anorganischen Dispersoidkolloiden viel weniger bearbeitet worden als bei den organischen Molekülkolloiden.

Ganz allgemein erwartet man, daß die Teilchen von Dispersoidkolloiden entweder amorph oder kristallin sind. Die amorphen Kolloide können aus dichten glasigen Teilchen (Beispiel: As_2S_3) bestehen, oder lokkeren, von Dispersionsmittel durchtränkten Anhäufungen von mehr oder weniger stark polymerisierten Molekeln (Beispiel: $Al(OH)_3$). Die Teilchen kristalliner Kol-

oide sind häufig fehlgeordnet, und es kann keine scharfe Abgrenzung zwischen amorph und vollkommen kristallisiert gemacht werden, es existieren vielmehr zwischen beiden Extremen alle möglichen Übergänge.

Der Zustand eines Sols oder einer kolloiden Ausscheidung ist nach Haber (1) das Ergebnis des Wettbewerbs zwischen Häufungsgeschwindigkeit und Ordnungsgeschwindigkeit. Erfolgt die Ausscheidung langsam, wie bei vielen Herstellungsverfahren von Solen, d. h., ist die Häufungsgeschwindigkeit klein, so findet bevorzugt eine Ordnung zu Kriställchen statt. Bei rascher Fällung, d.h. großer Häufungsgeschwindigkeit, werden die Ausscheidungen nur bei Verbindungen mit sehr großer Ordnungstendenz kristallin. Dabei können in Lösung befindliche Fremdionen eine Ordnung begünstigen (2).

Beim Altern frischer Fällungen findet im allgemeinen eine Zunahme der Ordnung statt. Sie besteht entweder in der Kristallisation amorpher Ausscheidungen (Gitterbildung), in einer Zunahme der Ordnung von unvollkommen kristallinen Ausscheidungen (Gitterausheilung) oder einer Teilchenvergrößerung.

Diese Ordnungsvorgänge können nach verschiedenen Mechanismen erfolgen. Gutbier, Hüttig und Linck (3) haben vor längerer Zeit die Auffassung vertreten, daß „der Übergang von kolloiden Systemen in Kristalle im allgemeinen stetig und durch immer eine einzige Phase hindurch mit allen kontinuierlichen Übergängen des ursprünglich vorhandenen und endlich vorliegenden Systems erfolgt". In moderne Sprache übersetzt heißt das, daß sich die amorphen Molekülhaufen allmählich zu einem immer vollkommeneren Gitter ordnen nach dem Schema:

1. amorph → unvollkommen kristallin → vollkristallin.

Der Übergang amorph-kristallin kann sich aber in kolloiden Dispersionen auch so abspielen, daß sich Moleküle oder Ionen von den amorphen Teilchen ablösen und zu kristallinen Keimen zusammentreten, die allmählich weiter wachsen. U. U. treten als Zwischenstufen unvollkommen kristalline Formen auf:

2. amorph → Lösung → unvollkommen kristallin → Lösung → vollkommen kristallin.

Auch für den Vorgang der Teilchenvergrößerung sind zwei Mechanismen vorgeschlagen worden.

a) Kleine Teilchen lagern sich durch Koagulation zu größeren zusammen nach dem Schema:

3. kleine Teilchen → große Teilchen.

b) Die kleineren Teilchen lösen sich auf, und größere Keime wachsen durch Anlagerung von Substanz aus der Lösung nach dem Schema:

4. kleine Teilchen → Lösung → große Teilchen.

Über Teilchenvergröberung in kolloiden Systemen liegen eine Reihe von Untersuchungen vor, und es wurden Beispiele für beide Mechanismen festgestellt (4, 5). Dagegen ist über den Mechanismus der Ordnungsvorgänge, die von amorphen oder unvollkommen kristallisierten kolloiddispersen Stoffen zu vollkristallinen führen, noch wenig bekannt. Die Hydroxyde und Hydroxysalze zwei- und dreiwertiger Metalle eignen sich besonders gut zum Studium dieser Probleme, weil diese Verbindungen eine ausgesprochene, individuell aber stark abgestufte Ordnungstendenz besitzen. Diese Ordnungstendenz wird durch fremde Ionen stark beeinflußt. Ferner ist der Gitterbau von vielen dieser Verbindungen genau, oder wenigstens dem Prinzip nach, bekannt. Bei unseren Studien über Hydroxyde und Hydroxysalze haben wir ein umfangreiches Tatsachenmaterial über Ordnungsvorgänge gesammelt. Darüber soll im folgenden berichtet werden. Im Abschnitt II sind kurz die bekannten Tatsachen über inneren Aufbau, Größe und Form der Teilchen der Hydroxyde und Hydroxysalze der hier berücksichtigten Metalle zusammengestellt.

II. Allgemeines über kolloiddisperse Hydroxyde und Hydroxysalze zwei- und dreiwertiger Metalle

1. Der innere Aufbau der Teilchen

Die bekannten Tatsachen über die Struktur der Hydroxyde sind kürzlich von Glemser (6) zusammengestellt worden. Wir beschränken uns im folgenden auf Hydroxyverbindungen der zweiwertigen Metalle, deren Hydroxyde im C-6-Typ, d.h. in einem Schichtengitter, kristallisieren, ferner auf Hydroxyverbindungen von Zink und Kupfer sowie Aluminium.

Zinkhydroxyd tritt in einer amorphen und mehreren kristallinen Modifikationen auf. Von diesen ist nur die Struktur des stabilen ε-Hydroxyds bekannt. Bei dieser Struktur sind 4 Hydroxylgruppen tetraedrisch um die Zinkatome gelagert, während beim C-6-Typ die Metallionen von 6 Hydroxylionen oktaedrisch umgeben sind. Im amorphen Zinkhydroxyd sind nach Feitknecht und Weidmann (2) die Zinkatome sehr wahrscheinlich ebenfalls von 4 Hydroxylgruppen umgeben, und diese Hydroxydtetraeder sind unregelmäßig zu Schichten zusammengelagert.

Aluminiumhydroxyd tritt in amorphen Formen und mehreren kristallisierten Modifikationen auf. Für die folgenden Betrachtungen ist nur der Bau der amorphen Formen von Interesse. Rasch aus molekularer Zerteilung hergestellt entsteht monomeres α-Aluminiumhydroxyd. Dieses verdichtet sich beim Altern zunächst zu polymeren Formen und geht bei erhöhter Temperatur in das aus feinstdispersem Böhmit bestehende β-Aluminiumhydroxyd über. Polymeres Aluminiumhydroxyd erhält man nach Kohlschütter und Hantelmann (7) auch direkt beim Fällen einer Lösung von basischem Aluminiumchlorid. Nach Geiling und Glocker (8) sind in der α-Form die Aluminiumionen oktaedrisch von 6 Hydroxylionen umgeben, und diese Hydroxydoktaeder sind zu regellosen lockeren Anhäufungen, möglicherweise Schichtenpaketen, zusammengelagert.

Über die Struktur der Hydroxysalze ist kürzlich an anderer Stelle zusammenfassend berichtet worden (9). In sehr vielen Fällen läßt sich das Gitter dieser Verbindungen auf den C-6-Typ zurückführen, und zwar nach zwei verschiedenen Abwandlungsarten. Bei der einen sind ein Teil der Hydroxylionen des Hydroxyds durch andere Anionen ersetzt (Einfachschichtenstrukturen). Häufig findet dabei eine Deformation der Struktur statt, wobei u. U. die Schichtenstruktur in eine Raumgitterstruktur oder auch in eine Kettenstruktur übergehen kann. Bei der zweiten Gruppe von Hydroxysalzen sind zwischen die Hydroxydschichten Schichten von Metallsalz oder Hydroxysalz eingelagert (Doppelschichtenstrukturen).

Unsere Kenntnisse über Gitterstörungen bei kolloiddispersen Stoffen und ihre röntgenographische Charakterisierung verdanken wir vor allem den Arbeiten von Fricke und seinen Schülern (10). Bei kolloiddispersen Hydroxyden und Hydroxysalzen kommen als allgemeine Gitterstörungen vor allem in Frage Aufrauhungen der Netzebenen sowie Leerstellen oder Fremdatome im Gitter. Substanzen mit Schichtengitter zeigen zudem noch besondere Formen von Fehlordnungserscheinungen. Hierüber ist schon vor längerer Zeit zusammenfassend berichtet worden (11).

Zum leichteren Verständnis der folgenden Ausführungen seien die häufiger angetroffenen besonderen Formen von Fehlordnungserscheinungen bei laminardispersen Stoffen, ihre Bezeichnung und die charakteristischen Merkmale ihrer Röntgendiagramme schematisch zusammengestellt (Abb. 1).

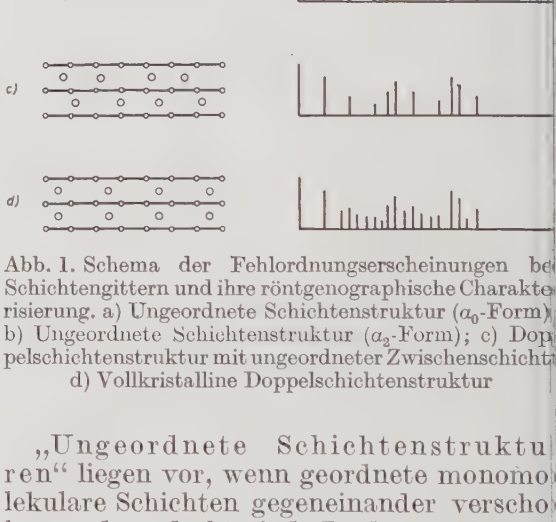


Abb. 1. Schema der Fehlordnungserscheinungen bei Schichtengittern und ihre röntgenographische Charakterisierung. a) Ungeordnete Schichtenstruktur (α_0-Form); b) Ungeordnete Schichtenstruktur (α_2-Form); c) Doppelschichtenstruktur mit ungeordneter Zwischenschicht; d) Vollkristalline Doppelschichtenstruktur

„Ungeordnete Schichtenstrukturen" liegen vor, wenn geordnete monomolekulare Schichten gegeneinander verschoben und verdreht sind. In den α_0-Formen ist auch der Schichtenabstand variabel, in den Pulverdiagrammen treten nur hko-Reflexe auf (Abb. 1a). In den α_2-Formen ist der Schichtenabstand konstant, neben den hko- treten auch 001-Reflexe auf (Abb. 1b). Zwischen beiden gibt es Übergangsstufen, bei denen der Schichtenabstand nur wenig schwankt. Die Röntgendiagramme zeigen neben dem hko- nur den verbreiterten 001-Reflex (α_1-Formen (12)). α-Formen treten bei Einfach- und Doppelschichtenstrukturen auf, bei letzteren sind die Zwischenschichten ungeordnet.

Bei „Doppelschichtenstrukturen mit ungeordneter Zwischenschicht"

ind geordnete Hauptschichten regelmäßig übereinandergelagert, die Zwischenschichten sind ungeordnet. Die Pulverdiagramme weisen auch hkl-Reflexe auf (Abb. 1c), die Elementarzelle enthält aber weniger als ein Formelgewicht der Verbindung. Die Röntgendiagramme der vollkristallinen Verbindungen sind als Folge der größeren Elementarzelle entsprechend linienreicher (Abb. 1d).

Zwischen diesen Arten von Gitterstörungen gibt es wiederum Übergänge. Vor allem wird später ein Beispiel eingehender diskutiert, bei dem die Zwischenschicht nur teilweise geordnet ist. (Zinkhydroxychlorid IIb.)

2. Größe und Form der Teilchen

Bei kolloiden Dispersionen sind häufig kleinste „Primärteilchen" zu größeren „Sekundärteilchen" zusammengelagert. Unsere Ausführungen beschränken sich auf die Primärteilchen. Im allgemeinen erhält man die Hydroxyverbindungen zweiwertiger Metalle als kolloide Ausscheidungen (Koagele), doch lassen sie sich häufig auch zu Solen peptisieren. Die Größe und Form der Primärteilchen ist bei einer bestimmten Verbindung im Sol- und im Gelzustand durchaus vergleichbar.

Die Größe der Teilchen kann bei Hydroxyden und Hydroxysalzen von kleinsten kolloiden bis zu makroskopischen Dimensionen reichen. Sie ist durch die Bildungsbedingungen und durch die individuelle Natur der einzelnen Verbindungen gegeben. Als Folge der Unterschiede im Kristallisationsvermögen zeigen die einzelnen Verbindungen, unter gleichen Bedingungen hergestellt, u. U. sehr verschieden große Teilchen. Für die durch Fällen und Altern lassen hergestellten Hydroxyde wurde dies kürzlich eingehender erörtert (13).

Die Form der Teilchen von Hydroxyden und Hydroxysalzen ist in sehr ausgeprägter Weise durch die Struktur bestimmt (13, 9). Bei Raumgitterstrukturen sind die Teilchen bevorzugt gleichachsig, bei Schichtenstrukturen plättchenförmig und bei Kettenstrukturen nadelig.

Im folgenden Abschnitt (III) wird über die bei rascher Fällung entstehenden Produkte berichtet. Wir beschränken uns im wesentlichen auf Fällungen, die bei Zugabe von Lauge zu überschüssiger Metallsalzlösung entstehen. Hierbei wird der Fällungsvorgang durch das noch nicht verbrauchte Metallsalz häufig mitbeeinflußt, d.h. die Fremdionen begünstigen die Ordnung. Bei der Beurteilung des Ordnungszustandes der ersten Fällungsprodukte ist zu berücksichtigen, daß schon bei der Fällung Häufung und Ordnung nicht simultan zu erfolgen brauchen, daß vielmehr zunächst eine sehr wenig geregelte Anhäufung erfolgt, daß aber eine sehr rasche Ordnung eintreten kann, bevor der Niederschlag isoliert ist.

III. Die Fällung

Gießt man Lauge in eine Metallsalzlösung, so können sich folgende drei Fällungsvorgänge abspielen:

1. Fällung von amorphem oder kristallinem Metallhydroxyd

Die Metallionen vereinigen sich mit Hydroxylionen, die Moleküle des schwer löslichen Hydroxyds häufen sich entweder zu lockeren amorphen Teilchen oder ordnen sich gleich zu kleinsten Kriställchen nach der Gleichung:

$$Me^{2+} + 2\,OH^- \rightarrow [Me(OH)_2] \qquad [1]$$

Von den Hydroxyden zweiwertiger Metalle fällt, wie schon erwähnt, nur Zinkhydroxyd amorph aus. Die Hydroxyde drei- und vierwertiger Metalle entstehen bei rascher Fällung stets in amorpher Form. Haber (1) hat die geringe Ordnungstendenz der Hydroxyde mehrwertiger Metalle darauf zurückgeführt, daß deren Moleküle Vielfachpole sind.

Wir haben versucht, die amorphen Fällungen von Zink- und Aluminiumhydroxyd elektronenmikroskopisch näher zu charakterisieren (14, 15). Amorphes Zinkhydroxyd breitet sich, aus Wasser präpariert, beim Eintrocknen auf der Trägerfolie z. T. in sehr dünnen Schichtstücken aus, z. T. trocknet es zu unregelmäßig gefalteten Filmen ein, vereinzelt treten auch mehr krümelige Eintrocknungsformen auf (Abb. 2). Die charakteristische laminare Ausbildung des amorphen Zinkhydroxyds spricht für das oben skizzierte Bild von seinem Aufbau.

Das Gel des monomeren Aluminiumhydroxyds trocknet zu kleinen rundlichen lockeren Teilchen ein, die z. T. zu größeren Flocken zusammengelagert sind (Abb. 3). Das aus einer Lösung von zwei Drittel basischem Chlorid gefällte polymere Hydroxyd unterscheidet sich morphologisch nur wenig vom monomeren Hydroxyd, die Teilchen sind etwas mehr zu Flocken zusammengelagert.

Kristalline Hydroxyde bilden sich als erste Fällungsprodukte vor allem aus Salzlösungen von Mg (17), Mn (18), Fe (19) (Abb. 4) (16). Die Hydroxyde dieser Metalle haben eine so große Ordnungsgeschwindigkeit, daß die frisch isolierten Fällungen aus Kristallplättchen bestehen, die einige 100 Å breit und mehrere Molekülagen dick sind.

Reines Nickelhydroxyd haben wir als erstes Fällungsprodukt bis jetzt nur bei Verwendung von Perchloratlösung erhalten. Perchlorate zeigen ganz allgemein eine geringe Tendenz zur Bildung basischer Salze. Die Ordnungsgeschwindigkeit von Nickelhydroxyd ist sehr klein. Die aus Nickelperchloratlösung hergestellten rasch isolierten Niederschläge bestehen im wesentlichen aus geordneten monomolekularen Schichten mit durchschnittlich nur ca. 50 Molekeln (20). Das Röntgendiagramm zeigt neben intensiver Untergrundschwärzung nur die stark verbreiterten Reflexe 100 und 110 (Abb. 4a). Die Teilchen sind deshalb elektronenmikroskopisch nicht auflösbar. Man erkennt auf den elektronenmikroskopischen Bildern nur Flocken von kleinen unregelmäßigen Sekundärteilchen.

2. Fällung von Hydroxyverbindungen mit Doppelschichtenstruktur

Die ersten Fällungsprodukte von allen bis dahin untersuchten Kobaltsalzlösungen (21), aber auch von mehreren Nickel- (Nitrat, Bromid, Chlorid (22)) und Cadmiumsalzlösungen (Nitrat, Sulfat (23)), besitzen Doppelschichtenstrukturen, häufig auch unter Bedingungen, bei denen die reinen Hydroxyde stabil sind.

Über den Mechanismus der Bildung solcher Doppelschichtenstrukturen kann man sich folgendes Bild machen: Die ausfallenden Hydroxydmoleküle ordnen sich praktisch momentan zu kristallinen Schichten. Diese adsorbieren aus der Lösung Fremdanionen X^-- evtl. auch OH^--Ionen, sowie Me^{2+}-Ionen. Die mit einer monomolekularen Schicht von Me^{2+}-Salz bzw. Hydroxysalz belegten Hydroxydschichten lagern sich zu Teilchen mit mehr oder weniger stark fehlgeordneter Doppelschichtenstruktur zusammen. Der Fällungsvorgang kann formuliert werden:

$$Me^{2+} + 2\,OH^- \rightarrow [Me(OH)_2]_N + X^-,\ OH^-,\ Me^{2+} \rightarrow$$

$$[mMe\,(OH_2 \langle\!\!\rangle Me\,(OHX)]$$

Röntgenographisch sind diese Hydroxyverbindungen mit Doppelschichtenstruktur am relativ hohen Schichtenabstand ($c' \geq 8$ Å) zu erkennen (vgl. Abb. 4c u. d). Elektronenmikroskopisch ist die außerordentlich feine plättchenförmige Ausbildung eben gerade noch erkennbar. Diese Hydroxyverbindungen mit Doppelschichtenstruktur sind beim Nickel auch beim Nitrat, Bromid und Chlorid bis zu relativ hohen Nickelsalzkonzentrationen unbeständig. Bei vollständiger Ausfällung der Nickelionen wandeln sie sich sehr rasch in Hydroxyd um. Enthält die Lösung noch überschüssiges Nickelsalz, so ist die Umwandlung entsprechend langsamer. Die Kobalthydroxysalze der stärker adsorbierbaren Ionen sind recht beständig (21, 23). Das Perchloration ist nur schwach adsorbierbar, die Hydroxyperchloratverbindung mit Doppelschichtenstruktur wandelt sich deshalb sehr rasch in Hydroxyd um. Auch bei unvollständiger Fällung einer Kobaltperchloratlösung besteht der so rasch als möglich isolierte Niederschlag aus einem Gemisch der äußerst fein laminardispersen Doppelverbindung und deutlich gröber kristallinem Hydroxyd. Die Hydroxysalze des Cadmiums mit Doppelschichtenstruktur sind unbeständig und wandeln sich rasch entweder in Hydroxyd oder Hydroxysalz mit Einfachschichtengitter um.

Das Auftreten von Hydroxyverbindungen mit Doppelschichtenstruktur (Abb. 4d) als erstes Fällungsprodukt hängt demnach einerseits von der Natur des Metallions, andererseits von der Adsorbierbarkeit des Anions ab.

3. Fällung von Hydroxysalzen mit teilweisem Ersatz der OH- durch X-Ionen

Eine Reihe von Metallen, vor allem Kupfer, Cadmium, z. T. aber auch Zink, bilden sehr beständige Hydroxysalze, die strukturell aufgefaßt werden können als Hydroxyde, bei denen ein Teil der OH-Ionen durch Fremdionen (X^-) ersetzt ist. Beim Versetzen einer Lösung des entsprechenden Metallsalzes fällt primär Hydroxysalz aus nach der Gleichung:

$$Me^{2+} + m\,OH^- + n\,X^- \rightarrow Me\,(OH)_m X_n$$

Es scheint, daß bei gleichzeitigem Einbau des Fremdanions X^- ins Gitter die Ordnungsgeschwindigkeit erhöht ist. Die Teilchen der frischen Fällungen sind im allgemeinen größer, als wenn reines Hydr

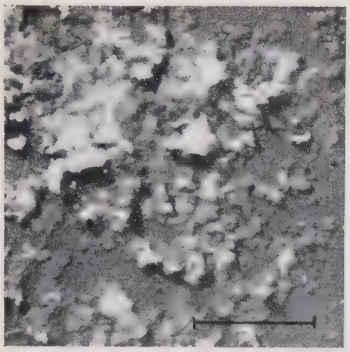


Abb. 2. Amorphes Zinkhydroxyd (Gold-Manganin beschattet, Vergr. 20 000 ×)

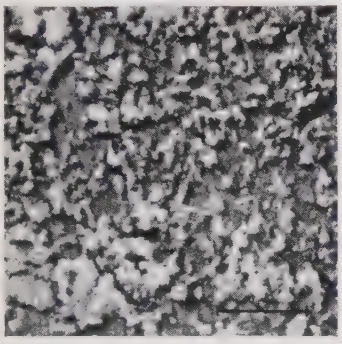


Abb. 3. Amorphes Aluminiumhydroxyd (Gold-Manganin beschattet, Vergr. 15 000 ×)

oxyd oder Doppelschichtenstrukturen entstehen. Die Form der Teilchen ist schon von Anfang an durch die Struktur bestimmt. Bei Raumgitterstrukturen sind die Teilchen gleichachsig, bei Schichtenstrukturen plättchenförmig und bei Kettenstrukturen nadelig. Häufig entstehen primär instabile Modifikationen, u. U. im Gemisch mit stabileren. Dies mag durch einige Beispiele illustriert werden. Abb. 5 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer Fällung aus Kupferchlorid. Sie besteht aus

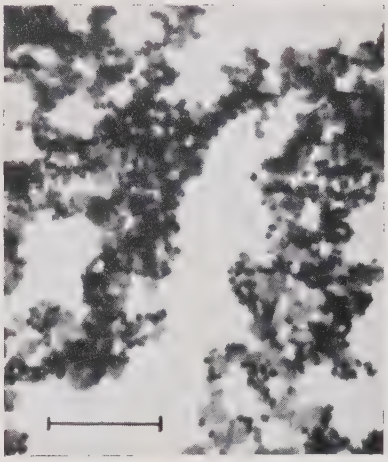


Abb. 5. Kupferhydroxychlorid IIα (Plättchen) und IIγ (gleichachsige Kriställchen, unbeschattet, Vergr. 15 000 ×)

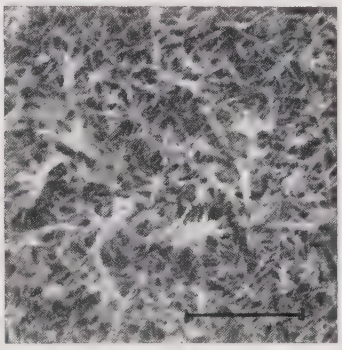


Abb. 6. Zinkhydroxycarbonat III (Gold-Manganin beschattet, Vergr. 20 000 ×)

einem Gemisch von plättchenförmigen Teilchen von α $Cu_2(OH)_3Cl$ mit Schichtenstruktur (25) und gleichachsigen Teilchen von γ $Cu_2(OH_3)Cl$ mit Raumgitterstruktur (24). Abb. 6 zeigt eine Fällung von Zinkydroxycarbonat III, erhalten durch Zufügen von

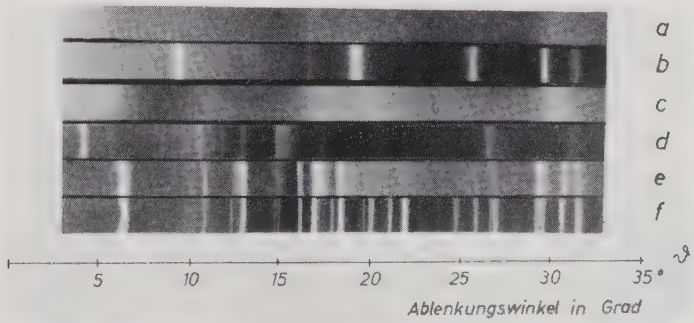


Abb. 4. Röntgendiagramme der frischen Fällungen von: a) Nickelhydroxyd aus Perchloratlösung; b) Magnesiumhydroxyd; c) Nickelhydroxyd aus Nickelchloridlösung; d) Cadmiumhydroxysulfat mit Doppelschichtengitter; e) Kupferhydroxynitrat frisch; f) Kupferhydroxynitrat gealtert

Natriumcarbonat zu Zinknitrat (15). Dieses Zinkcarbonat besitzt wahrscheinlich eine Struktur, bei der die Schichten zu Bändern unterteilt sind.

Die Kriställchen sind u.U. stark fehlgeordnet, so besitzen Fällungen von Cadmiumhydroxychlorid III eine ungeordnete Schichtenstruktur (26, 27). Viele Kupferhydroxysalze haben aber eine so große Ordnungstendenz, daß die Kriställchen auch ganz frischer Fällungen nur eine mehr allgemeine Gitteraufrauhung zeigen (vgl. Abb. 4 e u. f).

IV. Nachträgliche Ordnungsvorgänge

1. Die Kristallisation von amorphem Hydroxyd

a) Zinkhydroxyd

Amorphes Zinkhydroxyd kann sich in eine der stabileren Hydroxydmodifikationen oder in Zinkoxyd umwandeln. Praktisch ergibt sich, daß im neutralen Milieu, das hier allein berücksichtigt wird, nur eine Umwandlung in Oxyd oder β_1-Hydroxyd stattfindet (28). Der Kristallisationsvorgang wird durch sehr kleine Unterschiede in den Versuchsbedingungen nach der einen oder andern Richtung gelenkt. So entsteht Zinkoxyd, wenn die Fällung unter der Mutterlauge ruhig stehen gelassen oder durch Dekantieren gewaschen wird. β_1-Zinkhydroxyd entsteht, wenn der Niederschlag nach der Fällung weitergerührt oder durch kräftiges Zentrifugieren gewaschen wird. Zinkoxyd entsteht demnach immer dann, wenn infolge mangelnder Durchmischung in den Hydroxydflocken Konzentrationsunterschiede vor allem der OH-Ionen bestehen bleiben, β_1-Hydroxyd, wenn für einen möglichst vollkommenen Ausgleich der Ionenkonzentration gesorgt wird. Zinkoxyd bildet sich in Form von mehr oder weniger regelmäßig spindelförmigen polykristallinen Somatoiden (29) (Abb. 7). Die Oxydkriställchen sind nach Fricke und Meyring (30) stark gestört, besonders ausgesprochen die Prismenflächen (Abb. 8b).

Bildungsbedingungen, Ausbildungsform und Störstruktur des Oxyds lassen darauf schließen, daß es wahrscheinlich an Stellen größerer Konzentrationsunterschiede der OH-Ionen durch Kondensation benachbarter Schichtfetzen zur Bildung von Oxydkeimen kommt. An diese kondensieren weitere größere oder kleinere Hydroxydschichten an, ohne daß sich diese in Einzelionen auflösen. Infolge der Anlagerung größerer, ungeregelter Schichtbezirke bleibt das Oxydgitter (insbesondere die Prismenflächen) stark gestört, und es entstehen Somatoide und nicht Kristalle mit ebenen Flächenbegrenzung. Die Bildung von Zinkoxyd aus amorphem Hydroxyd entspricht demnach einer modifizierten Form des in 1/I schematisch wiedergegebenen Ordnungsvorganges. Sie kann formuliert werden:

$$m(\overset{\wedge}{Zn}(OH)_2)_p \rightarrow H_2O + [ZnO, OH]_{Keim} + (Zn(OH)_2)_{\gamma}$$
$$\rightarrow H_2O + [ZnO]$$

β_1-Zinkhydroxyd tritt bei der Bildung aus amorphem Hydroxyd in Form mikroskopisch sichtbarer federartig aggregierten rhombischer Plättchen auf (31, 28). Das Gitter ist nicht oder nur wenig gestört (Abb. 8c). Die Bildung von β_1-$Zn(OH)_2$ aus der amorphen Form dürfte demnach nach Schema 2/I erfolgen, d.h., aus der in bezug auf β_1-Hydroxyd übersättigten Lösung treten Zn^{2+}- und OH^--Ionen zu Keimen zusammen, die auf Kosten des in Lösung gehenden amorphen Zinkhydroxyds weiterwachsen nach der Gleichung:

$$(Zn(OH)_2)_p \rightarrow Zn^{2+} + 2\ OH^- \rightarrow \beta_1\text{-}[Zn(OH)_2]$$

b) Aluminiumhydroxyd

Amorphes Aluminiumhydroxyd geht beim Altern je nach den äußeren Bedingungen in AlOOH (Böhmit) oder kristallines $Al(OH)_3$ (Bayerit) über. Bei der Böhmitbildung treten auf den Röntgendiagrammen zunächst stark verbreitert die charakteristischen Reflexe dieser Verbindung auf und werden allmählich schärfer (8). Der Vorgang dürfte demnach nach Schema 1/I erfolgen, d.h. die amorphen Molekülhaufen von $Al(OH)_3$ kondensieren allmählich zu dem immer vollkommener kristallin werdenden AlOOH. Die Böhmitbildung ist aber bis jetzt noch nicht eingehend, d.h. bei gleichzeitiger Verwendung chemischer, röntgenographischer und elektronenmikroskopischer Methoden, untersucht worden.

Die Bayeritbildung erfolgt im wesentlichen nach Schema 2, d.h. über die Lösung. Dabei kann aber die Anwesenheit von polymerem Hydroxyd die Ausbildungsform stark beeinflussen und zu Somatoidbildung führen (32). In schwach saurem Milieu peptisiert, führt die Umkristallisation von amorphem Hydroxyd zum stabileren Hydrargillit (13).

2. Teilchenvergrößerung

Die Teilchenvergrößerung ist bei Solen von Nickelhydroxyd verschiedentlich untersucht worden. Berger hat den Vorgang durch Messung der Viskosität und Strömungsdoppelbrechung alternder Sole, sowie durch röntgenographische Untersuchung der Koagulate verfolgt (33, 34). Er fand, daß zunächst die Flächenausdehnung der Kristallplättchen stark zunimmt, das Dickenwachstum aber nur gering ist. So nahm bei einem von ihm untersuchten Sol der Durchmesser in einem Tag bei Zimmertemperatur von durchschnittlich 15 Å auf 250 Å zu, während die Dicke der Plättchen im Mittel nur auf 2 Schichtlagen stieg. Studer und Meyer (35) haben von einer größeren Zahl von unter genau definierten Bedingungen hergestellten Solen elektronenmikroskopische Aufnahmen hergestellt. Bédert hat die Aufnahmen vermessen und die Meßresultate statistisch ausgewertet. Für einige charakteristische Präparate sind in der Abb. 9 die Größenverteilungskurven wiedergegeben. Wie man sieht, verflacht sich die Kurve bei der Alterung bei Zimmertemperatur, und das Maximum verschiebt sich nach größeren Werten. Bei sehr lange oder bei höherer Temperatur gealterten Solen fällt die Kurve nach größeren Teilchen steiler ab.

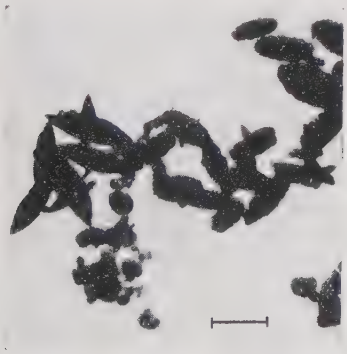


Abb. 7. Zinkoxyd aus amorphem Hydroxyd (unbeschattet, Vergr. 10 000 ×)

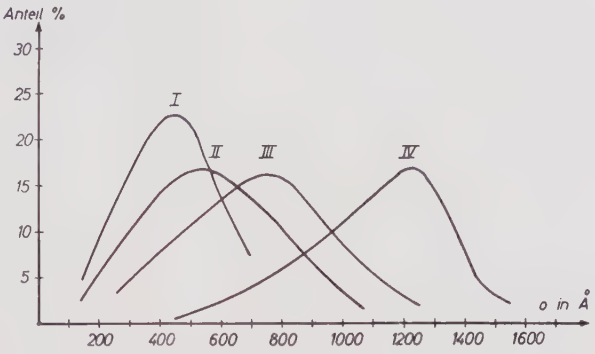


Abb. 9. Größenverteilungskurve für $Ni(OH)_2$-Sole (maximale Ausdehnung der Plättchen: a) 20° 1 Tag (wegen Schwierigkeit der Ausmessung der Teilchen etwas unsicher); b) 20° 15 Tage; c) 20° 30 Tage; d) 57° 30 Tage

Mering und Longuet-Escard (36) haben Methoden entwickelt, um aus Röntgendaten die Größenverteilung zu berechnen. Sie finden für ein bei Zimmertemperatur alterndes Sol, daß nach einem Tag die Teilchen zu rund 40 % aus einschichtigen und aus ungefähr gleichviel zweischichtigen Plättchen bestehen, die restlichen Teilchen sind drei- und vierschichtig (37). Es ist dies im Einklang mit den Durchschnittswerten von Berger. Beim weiteren Altern nimmt die Zahl der Schichten der Plättchen zu.

Diese Autoren schließen aus ihren Ergebnissen, daß das Dickenwachstum der Plättchen durch Zusammenlagerung (fusionnement) von Einzelschichten erfolge, also nach dem Schema 3/I. Aus dem Breitenwachstum und aus der z.T. regelmäßigen geometrischen Ausbildung der Kriställchen (13) möchten wir aber schließen, daß das Teilchenwachstum nach Schema 4/I erfolgt, d.h., daß die kleineren Teilchen in Lösung gehen und die größeren durch Anlagerung von Ionen aus der Lösung wachsen. Für diesen Mechanismus spricht auch die Tatsache, daß die elektronenmikroskopisch sichtbaren Teilchen Einzelkriställchen sind. Das Wachstum der Teilchen von V_2O_5-Solen beim Altern erfolgt nach Huber und Zbinden (4) durch Zusammen-

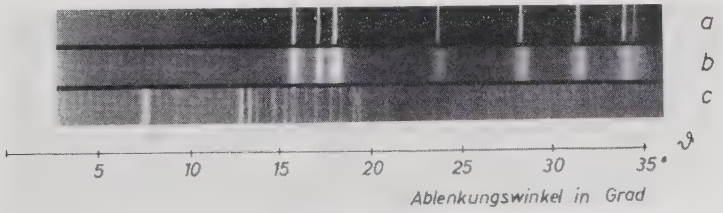


Abb. 8. Röntgendiagramme von: a) ZnO geglüht; b) ZnO durch Dehydratation von amorphem $Zn(OH)_2$ entstanden; c) β 1 $Zn(OH)_2$

lagerung kleinerer. Die Teilchen solcher Sole bestehen aber aus Aggregationen kleinerer Kriställchen.

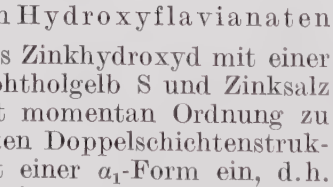
Vorläufige Versuche mit Kobalthydroxydsuspensionen lassen erkennen, daß auch bei diesen die Kriställchen durch Umkristallisation, also nach Schema 4/I, wachsen.

V. Die Ordnung von amorphem Hydroxyd durch Metallsalz

a) Ordnung von Zinkhydroxyd

Das amorphe Zinkhydroxyd wird durch Zinksalzlösungen sehr rasch zu Doppelschichtenstrukturen geordnet. Bei unvollständiger Fällung von Zinksalzlösungen bestehen deshalb die ersten Fällungsprodukte häufig aus unvollkommen kristallisiertem basischem Salz, und es gelingt u. U. überhaupt nicht oder nur bei sehr raschem Arbeiten, das primär entstehende amorphe Hydroxyd zu isolieren (12). Die Ordnungsgeschwindigkeit des amorphen Hydroxyds hängt auch von den Herstellungsbedingungen ab, so von der Konzentration und Menge der Lösung, der Geschwindigkeit der Laugenzugabe, der Rührgeschwindigkeit und der Temperatur.

Die Ordnungsgeschwindigkeit und der Ordnungsgrad der entstehenden Produkte ist aber vor allem von der Natur des Anions abhängig. Solche Ordnungsvorgänge wurden bei Gegenwart von zwei sehr verschiedenen Anionen, nämlich dem Chlorion und dem Ion von Naphtholgelb S oder

Flaviansäure 

näher studiert (12, 38).

b) Bildung von Hydroxyflavianaten

Wird amorphes Zinkhydroxyd mit einer Lösung von Naphtholgelb S und Zinksalz versetzt, so tritt momentan Ordnung zu einer ungeordneten Doppelschichtenstruktur von der Art einer α_1-Form ein, d. h. einem Hydroxysalz mit nicht ganz konstantem Schichtenabstand. Der Schichtenabstand hängt von der Menge des zugesetzten Flavianates ab und nimmt mit steigendem Flavianatgehalt von ca. 13 Å bis 24 Å zu. Zwischen die geordneten Zinkhydroxydschichten sind ungeordnete Zinkflavianatschichten eingelagert, und zwar mindestens zwei bei kleinem, maximal wahrscheinlich vier bei sehr großem Flavianatzusatz. Mit dem Elektronenmikroskop erkennt man, daß die Teilchen der α_1-Formen der Zinkhydroxyflavianate sehr dünne, recht ausgedehnte, unregelmäßig begrenzte Filmstücke bilden (Abb. 10).

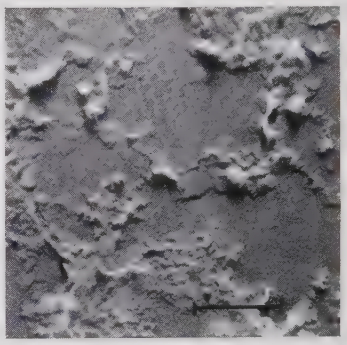


Abb. 10. α_1-Hydroxyflavianat (Gold-Manganin beschattet, Vergr. 15 000 ×)

Beim Altern gehen die α_1-Formen in α_2-Formen mit konstantem Abstand über, und zwar entstehen drei Formen verschiedener Zusammensetzung und mit verschiedenem Abstand (c'), nämlich:

I	2,25 $Zn(OH)_2 \cdot ZnFla$	$c' = 24{,}2$ Å,
II	3 $Zn(OH)_2 \cdot ZnFla$	$c' = 19{,}5$ Å,
III	4 $Zn(OH)_2 \cdot ZnFla$	$c' = 16{,}1$ Å.

Morphologisch ist keine sehr charakteristische Veränderung festzustellen, auch die α_2-Formen bestehen zur Hauptsache aus unregelmäßig begrenzten Filmstücken, z. T. sind mehrere solcher Filmstücke zu dickeren Paketen zusammengelagert (Abb. 11).

Bei sehr langer Alterung entstehen faserige vollkristalline Formen. Das vollkristall

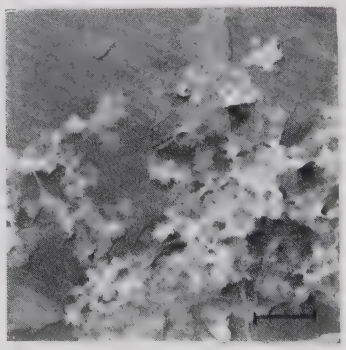


Abb. 11. α_2-Hydroxyflavianat (Gold-Manganin beschattet, Vergr. 10 000 ×)

ine Hydroxyflavianat III bildet sternförnige Aggregationsformen von ca. 0,1 cm Durchmesser, das Hydroxyflavianat II Bänder von parallelgerichteten Fasern, die l. U. bis zu einigen Zentimetern lang werden können.

Über den Mechanismus der Flavianatbildung kann man sich folgende Vorstellung machen. An der Oberfläche der unregelmäßigen Schichten des amorphen Zinkhydroxyds werden Flavianat und Zinkionen adsorbiert. Die adsorbierten Fremdionen beeinflussen den Bindungscharakter der Hydroxylionen an die Zinkionen so, daß eine Erhöhung der Koordinationszahl von 4 auf 6 und eine Ordnung zu Oktaederschichten eintritt. Die Schichten lagern sich parallel zu dünnen Paketen, unter Einschluß der adsorbierten Flavianat- und Zinkionen. Beim Altern findet zunächst eine weitere Zusammenlagerung von Schichten und ein Ausgleich des Flavianatgehaltes in den Zwischenschichten statt. Diese Vorgänge spielen sich kontinuierlich und einphasig, d.h. nach Schema 2/I ab und können für die Bildung von Hydroxyflavianat III formuliert werden:

$$m\,[Zn(OH)_2] + Fla^{2-} + Zn^{2+} \rightarrow [m\ Zn(OH)_2\ ZnFla]$$

$$(\alpha_1) \longrightarrow [3\ Zn(OH)_2 \langle\ \rangle ZnFla]\ (III\alpha_2)$$

Der Übergang in die vollkristalline Form erfolgt dagegen über die Lösung. Der Übergang der α-Formen in vollkristallines III kann formuliert werden:

$$[3\ Zn(OH)_2 \langle\ \rangle (ZnFla)]\ (III\alpha_2) \rightarrow Zn^{2+}\ OH^-,$$

$$Fla^{2-} \rightarrow [3\ Zn(OH)_2 \langle\ \rangle Zn(Fla)]\ (III)$$

b) Bildung von Hydroxychloriden

Amorphes Zinkhydroxyd wird durch verdünnte Zinkchloridlösung in Zinkhydroxychloride umgewandelt, und zwar entsteht Hydroxychlorid II ($4\,Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2$), wenn die Lösung konzentrierter als ca. $5 \cdot 10^{-2}$ m an $ZnCl_2$, Hydroxychlorid III ($6\,Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2$), wenn die Lösung ca. $5 \cdot 10^{-2}$ bis $3 \cdot 10^{-3}$ m an $ZnCl_2$ ist (39, 29).

Die Gegenwart von Alkalichlorid verschiebt die Grenzen nach etwas kleineren Zinkchloridkonzentrationen. Der Übergang des amorphen Hydroxyds in die vollkristallinen stabilen Hydroxychloride geht über das sog. „α-Hydroxyd" und weitere Vorstufen. Die Bildung der Vorstufen wird durch Zugabe von Flavianat augenblicklich unterbrochen. Die vom amorphen Hydroxyd unter Bildung von „α-Hydroxyd" adsorbierten Chlorionen werden gegen Flavianationen ausgetauscht. Diese Tatsache hat Bürki (12) benutzt, um den Mechanismus der Bildung der Hydroxychloride aus amorphem Hydroxyd eingehender zu studieren.

Die Bildung von Hydroxychlorid II läßt sich verfolgen, wenn verdünnte Zinkchloridlösung (0,1 m) nur mit wenig Lauge (ca. 20 %) versetzt wird. Das primär ausfallende amorphe Hydroxyd adsorbiert Zinkchlorid und ordnet sich zum „α-Hydroxyd" (Abb. 12a). Die Einzelschichten des α-Hydroxyds ordnen sich rasch zunächst zu sehr dünnen Paketen Hydroxychlorid IIa (Abb. 12b) und schließlich zu Chlorid IIb (Abb. 12c). Dieses ist hydroxydreicher als Hydroxychlorid II, es besitzt eine Zusammensetzung von ca. $5\,Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2$. Das Röntgendiagramm von IIb unterscheidet sich von demjenigen von II durch die geringere Intensität der hkl und den Wegfall der hkl-Reflexe mit größerem l. Das Fehlen dieser Reflexe läßt darauf schließen, daß die Ionen der Zwischenschicht z.T. geordnet, z.T. aber ungeordnet sind.

Hydroxychlorid IIb bildet elektronenmikroskopisch sehr gut auflösbare dünne

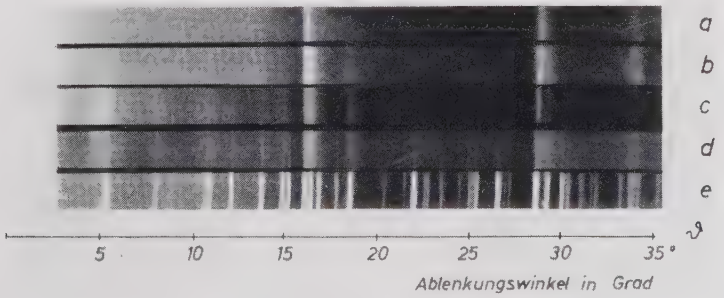


Abb. 12. Röntgendiagramme von: a) α-Zinkhydroxyd; b) Zinkhydroxychlorid IIa; c) Hydroxychlorid IIb; d) Gemische von Hydroxychlorid IIb und II (Fällung 3 Tage) gealtert, Präparat nicht bewegt; e) Hydroxychlorid II (Präparat bewegt)

Plättchen mit unregelmäßiger Umrandung, nur ganz vereinzelt treten undeutlich sechseckige Formen auf (Abb. 13). Es wandelt sich nur sehr langsam im Laufe von Tagen oder Wochen*) in mikroskopisch sichtbare hexagonale Plättchen von Hydroxychlorid II um (Abb. 12d u. e).

Fügt man sofort nach der Fällung mit Lauge Naphtholgelb zum Niederschlag, so wandelt sich dieser vollständig in α-Hydroxyflavianat um. Wartet man mit der Zugabe von Naphtholgelb kurze Zeit, so gehen nur die noch nicht zu Hydroxychlorid IIb umgewandelten Anteile des Bodenkörpers in α-Hydroxyflavianat über. Nach Abschluß der Bildung von Hydroxychlorid IIb entsteht kein Hydroxyflavianat mehr.

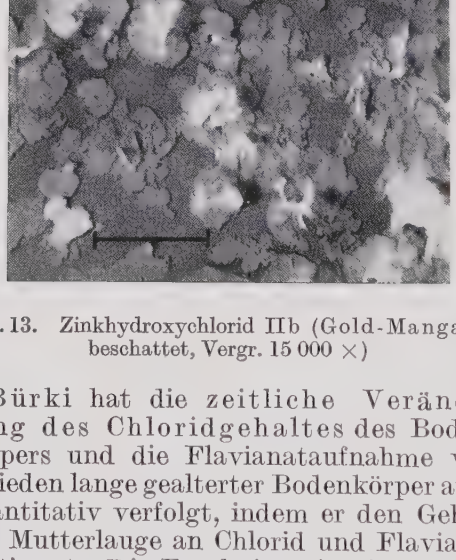


Abb. 13. Zinkhydroxychlorid IIb (Gold-Manganin beschattet, Vergr. 15 000 ×)

Bürki hat die zeitliche Veränderung des Chloridgehaltes des Bodenkörpers und die Flavianataufnahme verschieden lange gealterter Bodenkörper auch quantitativ verfolgt, indem er den Gehalt der Mutterlauge an Chlorid und Flavianat bestimmte. Die Ergebnisse sind in Abb. 14 zusammengestellt. Kurve I gibt die Veränderung des Chloridgehaltes ohne Flavianatzusatz. Wie man sieht, enthält schon der frische Niederschlag beträchtliche Mengen Chlorid adsorbiert. Der Gehalt steigt rasch auf einen konstanten Wert an,

*) Die Umwandlungsgeschwindigkeit von IIb in II ist von verschiedenen Faktoren abhängig, z. B. auch vom Alter der Zinkchloridlösung. So ist die Bildung von II rascher, wenn die Lösung vor der Fällung längere Zeit gestanden, als wenn frisch hergestellte Lösung verwendet wird. Es ist dies möglicherweise darauf zurückzuführen, daß sich beim Stehen von Zinkchloridlösung darin Keime von Hydroxychlorid II bilden.

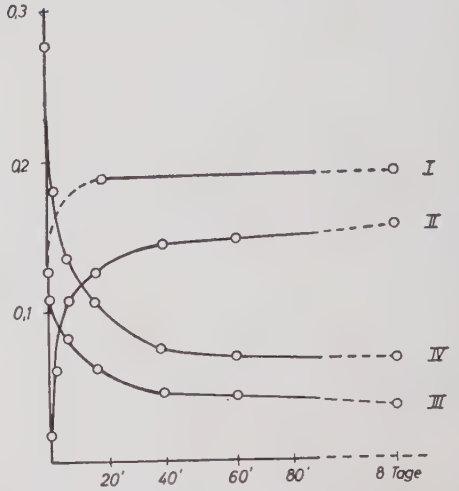


Abb. 14. Zeitliche Verfolgung der Bildung von Zinkhydroxychlorid IIb: I. Chlorionengehalt des Niederschlages ohne Flavianatzusatz; II. Chlorionengehalt des Niederschlages nach Flavianatzusatz; III. durch Flavianat verdrängte Chlorionenmenge (Diff. von I und II); IV. Flavianatgehalt des Niederschlages.

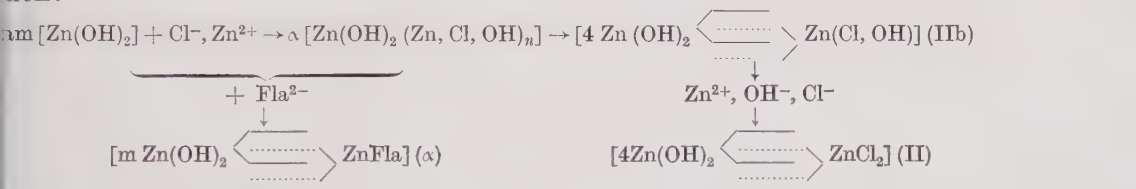
l Chlorid auf ca. 5 Hydroxyd entsprechend der Zusammensetzung von Hydroxychlorid IIb. Aus Kurve II folgt, daß fast der gesamte Chloridgehalt des frischen Niederschlages durch Flavianat verdrängt wird. Die durch Flavianat verdrängbare Chloridmenge (Kurve II und III) nimmt mit der Zeit ab und erreicht nach ca. einer Stunde einen Wert, der während mehreren Tagen fast konstant bleibt und erst später, wenn die Umkristallisation von IIb in II einsetzt, langsam abnimmt*). Die Kurven lassen sich deuten, wenn wir annehmen, daß nur die an der Oberfläche adsorbierten Chlorionen durch Flavianationen verdrängt werden können. Solange noch Einzelschichten vorhanden sind, lagern sich diese nach Austausch der Cl^-- gegen Fla^{2-}-Ionen zu Hydroxyflavianat zusammen. Wenn die Bildung von Hydroxychlorid IIb beendet ist, findet nur ein Austausch der an der Oberfläche der Plättchen von Hydroxychlorid IIb adsorbierten Chlorionen statt.

Auf der Kurve IV ist aufgetragen, wieviel Flavianat der Bodenkörper enthält, wenn er nach der angegebenen Zeit mit Flavianat versetzt wird. Der abfallende Kurvenast gibt ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der amorphes und α-Hydroxyd aus dem Bodenkörper verschwinden, also ein Maß für die Bildungsgeschwindigkeit von IIb.

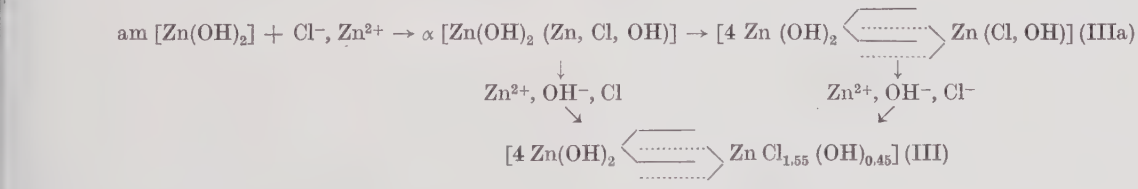
Aus dem waagerechten Stück der Kurve IV kann, ebenso wie aus dem waagerechten

Stück von Kurve III, die Oberfläche und damit die Dicke der Plättchen von IIb berechnet werden. Nimmt man an, daß die Oberflächenbelegung so ist, daß bei der Zusammenlagerung der Schichten gerade die Zusammensetzung der Hydroxyverbindung entsteht, so kommt man aus beiden Kurven auf eine mittlere Plättchendicke von ca. 70 Å oder 9 Schichtlagen, was in Übereinstimmung steht mit der aus der Schattenlänge der elektronenmikroskopischen Aufnahmen abgeschätzten Plättchendicke.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die Ordnung von amorphem Zinkhydroxyd zu α-Hydroxyd und Zinkhydroxychlorid IIb, ebenso wie die Ordnung von amorphem und α-Zinkhydroxyd zu α-Flavianat kontinuierlich erfolgen, indem sich größere Haufwerke von Hydroxyd unter dem Einfluß der Fremdanionen allmählich zu einem unvollkommenen Gitter ordnen. Der Übergang von α-Flavianat in vollkristallines Flavianat und von Hydroxychlorid IIb in Hydroxychlorid II spielt sich so ab, daß sich aus der Lösung langsam Keime der stabileren Form bilden, die unvollkommenen kristallisierten Formen sich allmählich auflösen und an den Keimen der neuen Form wieder auskristallisieren. Die Vorgänge können schematisch formuliert werden:



Die Umwandlung des amorphen Hydroxyds in Hydroxychlorid III verläuft etwas anders. Zuerst bildet sich wiederum sehr rasch durch Adsorption von Chlor- und Zinkionen α-Hydroxyd, und die α-Hydroxydschichten lagern sich zu unvollkommen geordnetem IIIa zusammen. Zugleich setzt aber die Ausscheidung von vollkristallinem Hydroxychlorid III ein. Die Ordnung des α-Hydroxyds erfolgt also bei Konzentrationen, bei denen Hydroxychlorid III stabil ist nach zwei Mechanismen, einerseits erfolgt kontinuierliche Ordnung zu IIIa, andererseits Umkristallisation direkt zu III. Aus den Austauschversuchen mit Flavianat ergibt sich, daß der Ordnungsprozeß zu IIIa nach ca. einer Stunde beendet ist. IIIa besteht ähnlich wie IIb aus unregelmäßigen dünnen, aber relativ ausgedehnten, III dagegen aus dikkeren sechseckigen, z. T. aggregierten Plättchen. Die beiden Formen sind im Elektronenmikroskop deutlich voneinander zu unterscheiden (Abb. 15). IIIa wandelt sich langsam im Laufe mehrerer Tage durch Umkristallisation in III um. Als Folge der großen Bildungsgeschwindigkeit von Hydroxychlorid III gelingt es nicht, die unvollkommen kristalline Form, das IIIa, rein herzustellen. Die Vorgänge, die vom amorphen Hydroxyd zu Hydroxychlorid III führen, können formuliert werden:



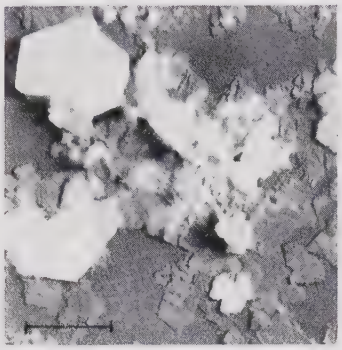


Abb. 15. Zinkhydroxychlorid IIIa (unregelmäßige Plättchen) und III (regelmäßige Plättchen) (Gold-Manganin beschattet, Vergr. 15 000 ×)

Als Hauptergebnis dieser Untersuchungen über die Bildung der Zinkhydroxychloride ergibt sich, daß die regellosen Molekülhaufen des amorphen Zinkhydroxyds sich unter dem Einfluß der Chlor- und Zinkionen kontinuierlich zu geordneten Schichten und diese zu unvollkommenen Kristallen zusammenlagern können. Die Bildung

der vollkristallinen Formen, d.h. die Gitterausheilung, erfolgt aber nur durch Umkristallisation über die Lösung.

Wir haben die Gitterausheilung, d.h. den Übergang unvollkommen kristallisierter in vollkristalline Formen, an einer Reihe weiterer Beispiele untersucht, so beim grünen und rosafarbigen Kobalthydroxynitrat und einer Reihe von Kupferhydroxysalzen. In allen Fällen erfolgt die Umwandlung über die Lösung. Eine kontinuierliche homogene Gitterausheilung durch Diffusion der Atome bzw. Ionen im Gitter konnte nie festgestellt werden, da deren Beweglichkeit auch im fehlgeordneten Gitter zu klein ist.

2. Ordnung von amorphem Aluminiumhydroxyd

Versetzt man eine Lösung, die Aluminiumsalz und das Salz eines zweiwertigen Metalles (Mg, Zn, Ni, Co, Fe, Mn) enthält, mit Lauge, so fällt zunächst monomeres Aluminiumhydroxyd aus, bei weiterem Laugenzusatz bildet sich nun nicht das Hydroxyd des zweiwertigen Metalles, sondern zunächst ein Aluminium-Me-II-Doppelsalz, das sich bei Annäherung an den Äquivalenzpunkt in das Doppelhydroxyd umsetzt.

Doppelsalz und Doppelhydroxyd besitzen eine Doppelschichtenstruktur mit ungeordneter Zwischenschicht, die geordnete Hauptschicht besteht aus dem Hydroxyd des zweiwertigen Metalles, die ungeordnete Zwischenschicht aus Aluminiumhydroxysalz bzw. Aluminiumhydroxyd (40). Die Idealformel dieser Verbindungen lautet:

$$4\,Me(OH)_2 \langle\!\!\cdots\!\!\rangle Al(OH)_2$$

Ein Teil der Ionen des zweiwertigen Metalls der Hauptschichten ist durch Aluminiumionen ersetzbar (41, 42).

Den Mechanismus der Bildung dieser Doppelverbindungen haben wir durch Fällung von Aluminium-Zinkchloridlösungen näher verfolgt (15). Versetzt man eine verdünnte Lösung der beiden Chloride mit so viel Lauge, daß auch ein Teil der Zinkionen ausgefällt wird, so besitzt der sofort isolierte Niederschlag eine ungeordnete Doppelschichtenstruktur von der Art der α_2-Formen. Er besteht aus sehr dünnen Schichtstückchen und ausgedehnten Filmen, die sich beim Eintrocknen zusammenfalten (Abb. 16). Das Zinkhydroxyd wird also im Moment des Ausfällens vom Aluminiumhydroxyd adsorbiert und zu kristallinen Schichten geordnet. Das Aluminiumhydroxyd wird unter teilweisem Ersatz der OH^-- durch Cl^--Ionen zwischen den Zinkhydroxydschichten monomolekular ausgebreitet. Durch die gegenseitige Wechselwirkung des entstehenden Zinkhydroxyds mit dem Aluminiumhydroxyd und Cl^--Ionen der Lösung werden die beiden Hydroxyde, die für sich einzeln amorph ausfallen würden, geordnet nach der Gleichung:

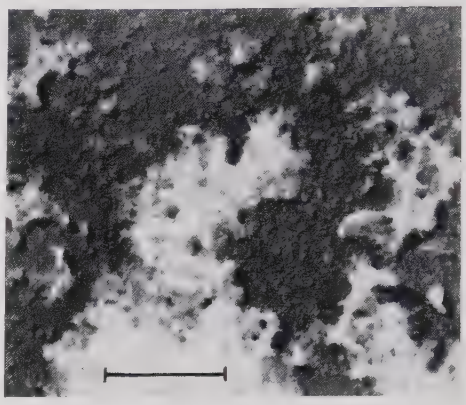


Abb. 16. Zinkaluminiumhydroxychlorid, frischgefällt aus einer Lösung von $AlCl_3$ + $ZnCl_2$ (Gold-Manganin beschattet, Vergr. 15 000 ×)

$$Al(OH)_3 + Zn^{2+}, OH^- Cl \rightarrow$$
$$[m\,Zn(OH)_2 \langle\!\!\cdots\!\!\rangle Al(OH)_2\,Cl]$$

Beim Fällen einer Lösung, die basisches Aluminiumchlorid und Zinkchlorid enthält, mit Natronlauge, entsteht ein schon etwas vollkommener geordnetes Doppelhydroxychlorid. Der sofort isolierte Niederschlag besteht zur Hauptsache aus unregelmäßig begrenzten dünnen Plättchen recht verschiedener Ausdehnung (Abb. 17) und enthält schon Anteile mit Doppelschichtengitter mit ungeordneter Zwischenschicht, entsprechend Abb. 1c.

Die Gitterausheilung, d.h. der Übergang der ersten Fällungsprodukte mit ungeordneter Doppelschichtenstruktur in die Endprodukte mit Doppelschichtenstruktur mit ungeordneter Zwischenschicht erfolgt wiederum über die Lösung. Die Endprodukte, Hydroxydoppelchlorid oder Doppelhydroxyd, bilden regelmäßig hexagonale Kriställchen (Abb. 18).

Aus Mischlösungen von Calcium- oder Cadmiumsalz mit Aluminiumsalz entstehen beim Fällen mit Lauge ebenfalls Doppelhydroxysalze mit Doppelschichtengitter, aber mit anderer Zusammensetzung und mit anderer Struktur als bei den oben

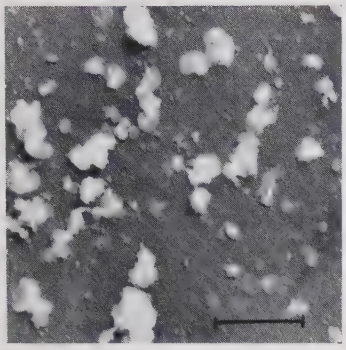


Abb. 17. Zinkaluminiumhydroxychlorid, frischgefällt aus einer Lösung von $Al(OH)_2Cl$ und $ZnCl_2$ (Gold-Manganin beschattet, Vergr. 15 000 ×)

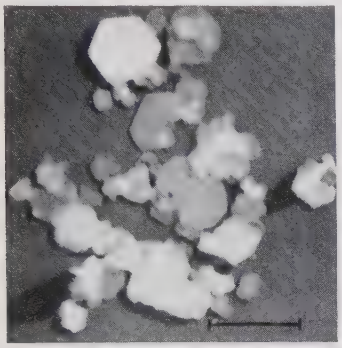


Abb. 18. Zinkaluminiumhydroxychlorid, gealtert (Gold-Manganin beschattet, Vergr. 15 000 ×)

rwähnten zweiwertigen Metallen mit klei-erem Ionenradius. Die Idealzusammen-etzung entspricht der Formel

$$Me_2(OH)_6 \left\langle \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \right\rangle AlX \quad (43, 44, 45).$$

n dieser Formel kommt zum Ausdruck, aß in der aus Hydroxyd bestehenden Hauptschicht jedes 3. Metallatom fehlt. Die Hauptschicht hat deshalb eine um $\sqrt{3}$ mal größere Maschenweite als die Hauptschicht der Hydroxydoppelsalze der übrigen weiwertigen Metalle.

Beim Versetzen einer Mischlösung von Cadmium- und Aluminiumsalz bildet sich primär ein Hydroxydoppelsalz mit ungeordneter Doppelschichtenstruktur, aber mit einem a, das um rund $\sqrt{3}$ mal größer ist als bei den oben besprochenen Fällungen aus Zink-Aluminiumsalzlösungen. Zuerst fällt amorphes Aluminiumhydroxyd aus, das, wenn die Cadmiumionen ausgefällt werden, sich wiederum sehr rasch in monomolekularer Schicht zwischen die sich bildenden Cadmiumhydroxydschichten ausbreitet. Die Struktur dieser Cadmiumhydroxydschichten unterscheidet sich von der Struktur der Schichten des reinen Cadmiumhydroxyds dadurch, daß jedes 3. Cadmiumatom fehlt.

Die Ordnung des Cadmiumaluminiumhydroxysalzes mit ungeordneter Doppelschichtenstruktur zur stabilen Endform erfolgt wiederum über die Lösung.

Zusammenfassung

1. Die verschiedenen möglichen Mechanismen der Ordnungsvorgänge bei Dispersoidkolloiden, d. h. die Mechanismen der Gitterbildung, der Gitterausheilung und des Teilchenwachstums werden diskutiert. Diese Vorgänge werden hauptsächlich röntgenographisch und elektronenmikroskopisch bei Hydroxyden und Hydroxysalzen näher studiert.

2. Es wird ein kurzer Überblick über den inneren Aufbau, die Größe und Form der Teilchen bei kolloiddispersen Hydroxyden und Hydroxysalzen gegeben.

3. Es wird gezeigt, daß sich beim Versetzen der Lösung eines zweiwertigen Metalles mit Lauge die folgenden drei Vorgänge abspielen können.

a) Bildung von amorphem oder kristallinem Hydroxyd.
b) Bildung von geordneten monomolekularen Schichten von Hydroxyd, die Anionen und Metallionen adsorbieren und sich zu Hydroxysalzen mit Doppelschichtenstruktur zusammenlagern.
c) Gleichzeitiger Einbau von Fremdanionen neben Hydroxylionen ins Gitter unter Bildung von Hydroxysalzen.

4. Als nachträgliche Ordnungsvorgänge werden eingehender diskutiert:

a) Die Kristallisation von amorphem Zinkhydroxyd. Dabei können sich entweder größere Molekülhaufen von Hydroxyd zu fehlgeordneten Oxydkriställchen kondensieren, oder das amorphe Hydroxyd kann über die Lösung in größere Kristalle von β_1-Hydroxyd übergehen.
b) Die Teilchenvergrößerung. Sie erfolgt, wie am Beispiel des Nickelhydroxyds gezeigt wird, stets über die Lösung.
c) Die Gitterausheilung, d. h. der Übergang von Formen mit gestörtem Gitter in vollkristalline Formen; sie erfolgt stets über die Lösung.

5. Es wird gezeigt, daß amorphes Hydroxyd durch Adsorption von Metallsalz zu geordneten monomolekularen Schichten geordnet wird, die sich zu ungeordneten oder stark fehlgeordneten Hydroxysalzen mit Doppelschichtenstruktur zusammenlagern. Im einzelnen werden die folgenden Vorgänge etwas eingehender diskutiert:

a) Die Ordnung vom amorphem Zinkhydroxyd durch Zinkflavianat und Zinkchlorid. Die Tatsache, daß das Flavianation die Chlorionen von der Oberfläche der Zinkhydroxydschichten verdrängt, wird ausgewertet, um den Mechanismus der Ordnung von amorphem Zinkhydroxyd zum vollkristallinen Zinkhydroxychlorid II abzuklären. Es kann gezeigt werden, daß das amorphe Zinkhydroxyd allmählich und kontinuierlich zu einer stark fehlgeordneten Vorstufe (IIb) geordnet wird, diese geht langsam und über die Lösung in das vollkristalline Hydroxychlorid II über.
b) Die Ordnung von amorphem Aluminiumhydroxyd durch nachträglich gefälltes Zinkhydroxyd. Das Aluminiumhydroxyd wird unter teilweisem Ersatz

der Hydroxyl- durch Chlorionen monomolekular ausgebreitet und dieses Aluminiumhydroxychlorid ordnet das Zinkhydroxyd zu kristallinen Schichten. Es entsteht so ein Hydroxydoppelsalz mit ungeordneter Doppelschichtenstruktur. Eine nachträgliche Ordnung des Gitters erfolgt wiederum über die Lösung.

Literatur

1) Haber, F. B., **55**, 1717 (1922).
2) Feitknecht, W. und H. Weidmann, Helv. chim. act. **26**, 1917 (1943).
3) Gutbier, A,. G. F. Hüttig und G. Linck, Z. Elektrochem. **32**, 79 (1926).
4) vgl. Z. B. Huber, K. und H. Zbinden, Z. anorg. Chem. **258**, 188 (1949).
5) Ammann-Braß, H., Z. Naturforschg. **6a**, 372 (1951).
6) Glemser, O., Fortschr. chem. Forschg. **2**, 273 (1951).
7) Kohlschütter, H. W., und P. Hantelmann, Z. anorg. Chem. **248**, 319 (1941).
8) Geiling, S. und R. Glocker, Z. Elektrochem. **49**, 269 (1943).
9) Feitknecht, W., Fortschr. chem. Forschg. **2**, 670 (1953);
10) vgl. z. B. Fricke R., Z. Elektrochem. **46**, 491 (940); Fiat Review 28 VI (1949).
11) Feitknecht, W., Kolloid-Z. **92**, 257 und **93**, 66 (1940).
12) Bürki, H., Diss. (Bern 1950).
13) Feitknecht, W. und H. Studer, Kolloid-Z. **115**, 13 (1949).
14) Sahli, M., Diss. (Bern 1952).
15) Siegfried, F., unveröffentlichte Versuche.
16) Die Röntgenaufnahmen sind hergestellt mit einer Röntgenkamera monochromatischer Strahlung nach Guinier der Firma Nonius in Delft.
17) Berger, A., Kolloid-Z. **103**, 185 (1943); **104**, 24 (1943).
18) Ribi, E., Diss. (Bern 1948).
19) Keller, G., Diss. (Bern 1948).
20) Hartmann, L., unveröffentlichte Versuche.
21) Feitknecht, W. und W. Bédert, Helv. chim. Acta **24**, 676 (1941).
22) Feitknecht, W. und A. Collet, Helv. chim. Acta **22**, 1428 (1939); **22**, 1444 (1939); **23**, 180 (1940).
23) Feitknecht, W., Helv. chim. Acta **21**, 766 (1938) und veröffentlichte Versuche.
24) de Wolff, P.M.d. Acta crystallogr. (1953).
25) Aebi, F., Acta crystallogr. **3**, 370 (1950).
26) Feitknecht, W. und W. Gerber, Helv. chim. Acta **20**, 1344 (1937).
27) Feitknecht, W. und R. Reinmann, Helv. chim. Acta **34**, 2255 (1951).
28) Feitknecht, W., Helv. chim. Acta **32**, 2294 (1949).
29) Feitknecht, W. und E. Häberli, Helv. chim. Acta **33**, 922 (1950).
30) Fricke, R. und K. Meyring, Z. anorg. Chem. **230**, 366 (1937).
31) Feitknecht, W. Helv. chim. Acta **13**, 314 (1930).
32) Kohlschütter, V. und Mitarbeiter, Helv chim. Acta **14**, 3, 305, 331 (1931).
33) Feitknecht, W., R. Signer, und A. Berger Kolloid-Z. **101**, 12 (1942).
34) Berger, A., Kolloid-Z. **103**, 185; **104**, 24 (1943
35) Studer, H., H. Meyer und W. Bédert unveröffentlichte Versuche (vgl. auch 13).
36) Mering, J. und J. Longuet-Escard, C. hebd. Séances Acad. Sci .**236**, 1501 und 1577 (1953).
37) Longuet-Escard, J. und J. Mering, C. hebd. Séances Acad. Sci. **236**, 1683 (1953).
38) Feitknecht, W. und H. Bürki, Exper. **5**, 1 (1949).
39) Feitknecht, W. und H. Weidmann, Helv chim. Acta **26**, 1560 (1943).
40) Feitknecht, W., Helv. chim. Acta **25**, 55 (1942).
41) Feitknecht, W und F. Held, Helv. chim Acta **27**, 1495 (1944).
42) Ribi, E., Diss. (Bern 1948).
43) Feitknecht, W. und M. Gerber, Helv. chim Acta **25**, 106 (1942).
44) Feitknecht, W. und H. W. Buser, Helv. chim Acta **34**, 128 (1951).
45) Ammann, R., Diss. (Bern 1953).

Diskussion

Schober. Ist die Ausbildung der Schichtengitter und Einlagerungsstrukturen stark von den Fällungsbedingungen abhängig oder spielt die Natur des Kation die Hauptrolle?

E. Matijević (Zagreb). Mich würde interessieren, ob Sie das Silberhydroxyd untersucht haben. Ich habe nämlich Silbernitrat mit Natronlauge gefällt. Ich konnte feststellen, daß sich bei einer konstanten Konzentration von Silbernitrat, wenn Natronlauge systematisch geändert wird, zwei Maxima entwickeln. Das eine besteht aus einem weißen Sol, während das zweite ausgesprochen rot ist. Eine elektronenmikroskopische Untersuchung dieser Erscheinungen könnte sehr interessant sein.

Schlußwort: Feitknecht.

Zu Schober: Die Bildung von Schichtengittern und Einlagerungsverbindungen ist in erster Linie durch die Natur des Kations, dann aber auch durch die Natur des Anions bedingt; insbesondere scheinen große flache Anionen das Auftreten von Einlagerungsverbindungen zu begünstigen. Der Einfluß der Fällungsbedingungen ist von mehr sekundärer Art, d. h. wenn Einlagerungsverbindungen existenzfähig sind, so treten sie erst oberhalb einer bestimmten Konzentration des Metallsalzes auf. Diese untere Grenzkonzentration ist stark von der Natur des Metallsalze abhängig (vgl. Fortschr. chem. Forschg. **2**, (1953).

Zu Matijević: Fällungen von Silbersalzlösungen mit Natronlauge sind von uns noch nicht untersucht worden.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Gießen und Marburg/L.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

MITTEILUNGEN
DER
KOLLOID-GESELLSCHAFT

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Erbring, Köln-Brück, Wiehler Straße 7 — Geschäftsstelle: Dr. F. Peters, Hagen/Westf., Blumenstraße 15

Zahlungen sind zu richten an Kolloid-Gesellschaft e. V., Postscheckkonto Dortmund Nr. 82473.

Neue Folge Nr. 15 *April 1954*

Ehrungen

Prof. Dr. E. Bartholomè-Ludwigshafen/Rh., und Dir. Dr. H. Sachsse, Mannheim-Waldhof, wurde der Dechema-Preis 1952 verliehen.

Sir F. M. Burnet-Melbourne, Prof. Dr. M. Heidelberger-New York, und Prof. Dr. med. H. Schmidt-Marburg/L., wurde der „Emil-von-Behring-Preis" 1954 verliehen.

Prof. Dr. E. B. Chain-Rom, wurde der „Ludwig-Darmstädter und Paul-Ehrlich-Preis 1954" verliehen.

Prof. Dr. K. Freudenberg-Heidelberg, wurde von der königl. Spanischen Gesellschaft für Physik und Chemie zum Ehrenmitglied ernannt.

Prof. Dr. phil. F. Hofmann-Hannover, wurde die Würde eines Ehrensenators der T. H. Braunschweig verliehen.

Prof Dr. W. Kossel-Tübingen, wurde zum Ehrenmitglied der Dtsch. Mineralogischen Gesellschaft ernannt.

Prof. Dr. H. Lieb-Graz, wurde mit der Wilhelm-Exner-Medaille des Österr. Gewerbevereins ausgezeichnet.

Prof. Dr.-Ing. O. Pallasch-Bonn, wurde der Titel eines Dr.-Ing. e. H. der T. H. Hannover verliehen.

Prof. Dr. P. Walden-Gammertingen/Württ., wurde von der „Internat. Paracelsus-Gesellsch. in Salzburg" zum Ehrenmitglied gewählt.

Ernannt

Dr. rer. nat. habil. H. G. Boit-Berlin, zum Prof. mit Lehrauftr. f. organ. Chemie a. d. Humboldt-Univers. Berlin.

Priv. Doz. Dr. P. Ehrlich-T. H. Hannover, zum apl. Prof. ebenda.

Prof. Dr. phil. H. Erbring, Vorsitzender der Kolloid-Gesellschaft, Leiter d. Chem. Abt. d. Fa. Badaus u. Co. Köln, zum Priv. Doz. f. Kolloidchemie a. d. T. H. München unter gleichz. Verleihung von Rang u. Titel eines apl. Prof.

Dir. Dr. phil. nat. O. Grosskinsky-Dortmund-Loving, zum Honorarprof. f. Kohlechemie a. d. Univers. Münster.

Dr. Ing. H. Hartmann-Braunschweig, zum o. Prof. f. anorgan. Chemie a. d. T. H. Braunschweig.

Dr. phil. A. Höchtlen-Farbenfabr. Bayer, Leverkusen, zum Dir. u. Leiter der colorist. Abt. d. Farbenfabr. Bayer AG, Leverkusen. Gleichzeitig wurde ihm die Leitung der Kunststoff-, Lack- u. Klebstoffgruppe übergeben.

Prof. Dr. phil. habil. O. Neunhoeffer-Berlin, zum Prof. mit Lehrstuhl f. organ. Chemie u. Dir. d. 2. Chem. Inst. a. d. Humboldt-Univers. Berlin.

Dr. H. Plieninger, Forsch .Abt. der Fa. Knoll AG, Ludwigshafen/Rh., zum Doz. f. anorgan. Chemie a. d. T. H. Darmstadt.

Dr.-Ing. W. Rüdorff-Tübingen, a. o. Prof. f. anorgan. Chemie u. Abt. Leiter am Chem. Inst. d. Univers. Tübingen, zum pers. Ordinarius ebenda.

Dr. phil. nat. R. Springer, apl. Prof. f. Pharmazie u. Lebensmittelchemie a. d. Univers. München, zum wiss. Oberassistenten.

Prof. Dr. rer. techn. R. Vieweg-Braunschweig, wurde als Mitglied in den Senat und in das Kuratorium der Dtsch. Forschungsgemeinschaft gewählt.

Dr.-Ing. W. Wachs-T. U. Berlin, wurde zum Dozenten f. Lebensmittelchemie einschl. Kolloidchemie ernannt.

Berufen

Doz. Dr. agr. H. Kick-Hohenheim, erhielt einen Ruf als o. Prof f. Agrikulturchemie a. d. Univers. Bonn.

Prof. Dr. med. habil. F. Menne-Münster/Westf., hat einen Ruf auf den planmäßigen Lehrstuhl für Physiol. Chemie a. d. Univers. Rostock erhalten.

Prof. Dr. phil. Riesenfeld, bisher in Schweden, nimmt mit Beginn des SS. 1954 seine Lehrtätigkeit an der Hamburger Staatsuniversität wieder auf.

Dir. Dr. phil. B. Schnell, BASF Ludwigshafen, wurde in den Vorstand der BASF berufen.

Prof. Dr. F. Weygand-Tübingen, hat einen Ruf auf das freie Ordinariat für anorg. Chemie a. d. Techn. Univers. Berlin-Charlottenburg erhalten.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die KOLLOID-ZEITSCHRIFT zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

Jubiläen

Dr. O. Kruber, Leiter d. wissensch. Laboratoriums d. Ges. f. Teerverwertung Duisburg-Meiderich, feierte am 1. 3. sein 40-jähriges Dienstjubiläum.

Prof. Dr. G. Pistor-Tegernsee-Süd, beging am 10. 3. sein 60-jähriges Doktorjubiläum.

Eingeladen

Prof. Dr. K. Alder-Köln, wurde von der Chemical Society, London, zu einem Vortrag aus seinem Arbeitsgebiet eingeladen.

Prof. Dr. W. Hieber-München, wurde zum Hauptvortrag bei der Jahresvers. d. Schweizer Chem. Ges. in Zürich am 28. 2. eingeladen.

Prof. Dr. G. Schiemann-Istambul, wurde zu Vorträgen nach Graz, Wien und Leoben eingeladen.

Geburtstage

Dr.-Ing. R. Avenarius, Teilh. d. Fa. R. Avenarius u. Co. Stuttgart-Feuerbach, beging am 29. 1. seinen 60. Geburtstag.

Dr.-Ing. E. H. Baerwind, Vorst. Mitglied u. techn. Dir. der Degussa, Frankfurt/M., vollendete am 24. 1. sein 70. Lebensjahr.

Prof. Dr. Nils Bjerrum beging am 11. 3. seinen 75. Geburtstag.

Prof. Dr. E. Briner-Genf, vollendete am 10. 2. sein 75. Lebensjahr.

Prof. Dr. techn. A. Bruckl-Wien, feierte am 3. 3. den 60. Geburtstag.

Prof. Dr. R. Czensny-Berlin-Friedrichshagen, vollendete am 2. 3. sein 70. Lebensjahr.

Em. Prof. Dr. Ebbecke-Bonn, feierte a. 29. 12. 1953 seinen 70. Geburtstag.

Prof. Dr. A. Einstein-Princeton, USA, vollendete am 14. 3. das 75. Lebensjahr.

Dr. phil. R. Giulini-Heidelberg, Geschäftsführer d. Fa. Gebr. Giulini, Ludwigshafen, feierte am 30. 3. seinen 70. Geburtstag.

Prof. Dr. St. Goldschmidt-München, vollendete am 26. 3. sein 65. Lebensjahr.

H. Gottlieb-Luwart-Leimges. Dr. W. Leibrock, Mannheim, feierte am 5. 2. seinen 79. Geburtstag.

Prof. Dr. O. Hahn-Göttingen, vollendete am 8. 3. seinen 75. Lebensjahr.

Prof. Dr. techn. A. Halla-Wien, vollendete am 19. 3. sein 70. Lebensjahr.

Dr. phil. B. Jaeckel-Clausthal-Zellerfeld, beging am 25. 2. seinen 75. Geburtstag.

Prof. Dr.-Ing. O. Johannsen-Reutlingen, feierte am 21. 3. seinen 90. Geburtstag.

Dr. L. Löwenstein-Zürich, Mitbegründer der Dechema, feierte am 8. 2. seinen 75. Geburtstag.

Prof. Dr. phil. C. Ramsauer-Berlin-Charlottenburg, feierte am 6. 2. seinen 75. Geburtstag.

Prof. Dr. F. Runge-Halle-Wittenberg, vollendete am 5. 12. 1953 das 60. Lebensjahr.

Dr.-Ing. H. Schenkenberger, ehem. Werksleiter der Fa. C. H. Boehringer Sohn, Ingelheim/Rh., feierte am 24. 1. seinen 65. Geburtstag.

Kolloidwissenschaft an deutschen Hochschulen

Univ.-Frankfurt/Main, SS 1954: Prof. Dr. Stauf Kolloidchemie I. 2 Wochenstdn.; Physikal. Chem f. Pharmazeuten u. Biologen. 2 Wochenstdn.; Anlei z. wiss. Arbeiten, ganztg.

Priv. Doz. Dr. Sutter: Einf. i. d. makromolek lare Chemie, 1-stdg.

Prof. Dr. Orthner: Synthetische Faserstoff 1-stdg.

Univers. Kiel, SS. 1954: Prof. Dr. Thiele, Kolloic chem. Praktikum f. Chemiker 3-stdg.; Kolloidchen Praktikum f. Biologen, Landwirte u. Mediziner, stdg.; Kolloidchem. Technologie mit Exkursione 1-stdg.

Univers. Köln, SS. 1954: Prof. Dr. Wintger Elektrochemie d. Kolloide, 2-stdg.

Univers. Marburg/Lahn, SS. 1954: Prof. Dr. F. H Müller, Chemie u. Technologie d. Kunststoffe, stdg.; Anleit. z. selbst. wissensch. Arbeiten, ganztg. Literaturseminar über Hochpolymere, 2-stdg.

Verschiedenes

Vom 21. bis 23. Okt. 1953 hielt die neu gegründet Chemische Gesellschaft der DDR in Leipzig ihre Ei öffnungstagung mit zahlreichen Vorträgen ab.

Am 7. Nov. 1953 wurde in Aachen der Grundstei zum Deutschen Wollforschungsinstitut a. d. T. H Aachen gelegt. Als Leiter des Institutes ist Prof. Dr Ing. H. Zahn, Heidelberg, vorgesehen.

Die Japanische Chemische Gesellschaft feierte vo 10. Okt. bis 10. Nov. 1953 in Tokio ihr 75. Jubiläu Mit der wissenschaftlichen Tagung war eine Ausste lung der chemischen Industrie Japans verknüpft.

Am 18. Januar 1954 eröffnete der Dir. d. Paul-Ehr lich-Instituts, Frankfurt/M., Prof. Dr. R. Prigge das Paul-Ehrlich- und Emil-v.-Behring-Jahr 195 aus Anlaß der 100. Wiederkehr der Geburtstage be der Forscher. Vom 13. bis 16. März fanden in Frank furt/M. und Marburg/L. aus dem gleichen Anla Feiern statt.

Gestorben

Dr. phil. W. A. Clemm-Mannheim, stellv. Vor d. Aufsichtsrats der Knoll-AG., Chem. Fabr., Luc wigshafen/Rh., am 1. 3. im 72. Lebensjahr.

M. Coenen-Karlsruhe, ehem. Vorstandsmitglie der IG-Farbenind. AG. u. d. Dtsch. Gasolin AG., a 31. 1. im Alter von 80 Jahren.

Prof. Dr. O. Diels-Kiel, am 7. 3. im Alter vo 78 Jahren.

Prof. Dr. phil. P. Duden-Neuhaus am Schliers am 7. 2. im 86. Lebensjahr.

Kommerzienrat Dr. phil. W. Gaus, ehem. Vo standsmitglied der IG-Farbenind. AG. und Leiter d BASF, am 20. Nov. 1953 in Starnberg/Obb. im Alt von 77 Jahren.

Prof. Dr.-Ing. E. Heuser-La Jolla/Kalifornie am 24. 12. 1953 im 72. Lebensjahr.

Dr. phil. O. Hochmuth, Betriebsleiter i. d. F Kalle & Co., Wiesbaden-Biebrich, am 9. 1. im Alt von 57 Jahren.

Dr. phil. H. v. Hoessle-Radebeul, langj. Abteilungsl. der Salicylsäurefabrik Heyden, am 6. 12. 1953 im 85. Lebensjahr.

Prof. Dr. es.-sc. P. Jolibois-Paris, am 18. 2. in 70. Lebensjahr.

Prof. Dr.-Ing. R. Lang, ehem. Brünn, am 21. 12. 1953 im Alter von 66 Jahren.

Prof. Dr. B. Neumann, ehem. Freiberg/Sa., am 5. 12. 1953 im Alter von 86 Jahren.

Dr. phil. F. Peters-Berlin, ehem. Dir. d. Rütgerswerke AG., am 19. 1. im 71. Lebensjahr.

Prof. Dr. H. Weese, Farbenfabr. Bayer Elberfeld G., am 24. 1. im 57. Lebensjahr.

Prof. Dr. E. Weitz-Gießen, am 2. 3. im 71. Lebensjahr.

Tagungen und Kongresse

1. Mai: Sondertagung des Fachausschusses Verfahrenstechnik des VDI.

2.—6. Mai: Electrochemical Society, Meeting, Ort: Chikago.

3.—8. Mai: International Conference on Complete Gasification of Coal, National Institute of Coal Industry (Belgium) in Liege/Belgien.

3.—4. Mai: Tagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Fachgruppe „Wasserchemie" in Bad Dürkheim.

6.—7. Mai: Hauptversammlung des Deutschen Beton-Vereins in Essen.

6.—7. Mai: Institution of Chemical Engineers: „Unit Processes of Oxidation". Ort: Holland.

6.—8. Mai: Hauptversammlung des Vereins der Textil-Chemiker und Coloristen in Baden-Baden.

15.—16. Mai: Hauptversammlung der Deutschen Keramischen Gesellschaft in Bad Kissingen.

15.—30. Mai: Internationale Messe Druck und Papier (DRUPA 1954) in Düsseldorf.

20.—21. Mai: Chemie-Dozenten-Tagung der Chemischen Gesellschaft der DDR in Dresden.

25.—27. Mai: Glastechnische Tagung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft in Hamburg.

26.—29. Mai: Tagung der GDCh-Fachgruppe „Lebensmittelchemie" in Mainz.

27.—30. Mai: 53. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft f. physik. Chemie in Bayreuth.

29. Mai—1. Juni: Hauptversammlung des Vereins Deutscher Ingenieure in Mannheim.

30. Mai — 6. Juni: X. Internationaler Kongreß der Landwirtschafts- und Ernährungsindustrie in Madrid.

30. Mai — 5. Juni: Societá Chimica Italiana. 7. International-Kongreß für reine und angewandte Chemie. Ort: Genua und Liguria.

31. Mai — 9. Juni: Internationale Kunststoffausstellung in Oslo.

31. Mai — 3. Juni: International Committee on Rayon and Synthetic Fibres. Tagungsort: Paris.

1.—3. Juni: Holzschutztagung der Deutschen Gesellschaft für Holz-Forschung in Berlin.

2.—4. Juni: Haupttagung des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern, gemeinsam mit dem Verband der deutschen Gas- u. Wasserwerke in Hamburg.

8.—12. Juni: Tagung der Société de Chimie Physique: The Structure and Texture of Catalysts. Ort: Paris.

10.—11. Juni: 5. Hauptversammlung der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften in Wiesbaden.

14.—18. Juni: Annual Symposium on Molecular Structure and Spectrocopy, Ohio State University, Ort: Columbus/Ohio.

15.—16. Juni: Diskussionstagung der Chemischen Gesellschaft der DDR: Die Mineraldüngemittel. Ort: Berlin.

20.—25. Juni: American Institute of Chemical Engineers, International Meeting en Chemical Engineering Aspects of Nuclear Processes. Ort: Ann Arbor, Michigan.

21.—23. Juni: Chemical Institute of Canada, 37th Annual Conference. Ort: Toronto/Canada.

22.—25. Juni: Hauptversammlung der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure in Baden-Baden.

22.—25. Juni: 3rd Rubber Technology Conference. Ort: London.

29.—30. Juni: 9. wissensch. Arbeitstagung des Instituts f. Lebensmitteltechnologie und Verpackung in München.

29. Juni — 3. Juli: Internationale Tagung des Niederl. Physikal. Vereins, d. Union Internat. de. Physique Pure et Appliquée und d. UNESCO über Halbleiter in Amsterdam.

6.—10. Juli: International Union of Pure and Applied Physics, 8th General Assembly in London.

6.—10. Juli: Joit Commission on Electron Microskopy. Meeting, Ort: London.

12.—17. Juli: Society of Chemical Industry. 73rd Annual General Meeting, Ort: Liverpool.

13.—17. Juli: Univers. Bristol: Konferenz: Kristalline Feststoffe.

21.—28. Juli: International Union of Crystallography, 3rd General Assembly in Paris.

Neue Bücher

Buchholz-Meisenheimer, Das Makromolekül in Lösungen (1953).

A. Kuhn, Kolloidchemisches Taschenbuch (1953).

S. M. Lipatow, Physikalische Chemie der Kolloide (1953), Übers. a. d. Russischen.

Lottermoser-Kalauch, Kurze Einführung i. d. Kolloidchemie 3. Aufl. (1954).

H. Meyer u. H. Mark, Makromolekulare Chemie (1953).

H. Staudinger, Über die makromolekulare Chemie (1954).

F. Cramer, Papierchromatographie (1953).

E. Lederer, Chromatography (1953).

S. F. Frenkel, Fortschritte auf dem Gebiete der Untersuchungen über den Bau der Stärke (1953).

J. C. Fritz, Flammspritzen von Stahl, Metallen und Kunststoffen (1954).

C. Lüttgen, Die Technologie der Klebstoffe.

E. Manegold, Kapillarsysteme (Grundlagen und Anwendungen) (1953).

A. Springer, Fachkunde für die Gummiindustrie. 2 Bde.

G. Bonwitt, Das Celluloid und seine Ersatzstoffe (1953).

B. Carstensen, Schaumstoffe aus Kautschuk und Kunststoffen (1953).

F. Fourné, Synthetische Fasern.

Kl. Stoeckhert, u. a., Kunststoff-Lexikon (1953).

Th. Lieser, Kurzes Lehrbuch der Cellulosechemie (1953).

E. Manegold, Schaum (1953).

K. Mienes, Von Celluloid bis zum Polyaddukt (1953).

H. J. Saechtling, Kunststoff-Bestimmungstafel.

W. Schaefer, Einführung i. d. Kunststoffgebiet (1953).

J. Durst, Anatomie und Chemie d. Holzes.

H. Reumuth, Vom Schmutz und vom Waschen (1953).

Beythien-Heimann, Einführung i. d. Lebensmittelchemie.

J. Wüstenberg u. P. Menke, Über das Membranfilterverfahren und seine Anwendung als ergänzende hygienische Untersuchungsmethode zur Bestimmung des Coli-Titers in der Milch.

E. Hecker, Verteilungsverfahren im Laboratorium (1954).

L. W. Haase, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (1954).

Vom Wasser. Ein Jahrbuch für Wasserchemie. Band XX (1953).

H. Ulich-W. Jost, Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie (1954).

F. Heepe, Die unspezifischen Bluteiweißreaktionen (1953).

H. Schmidt, Fortschritte der Serologie (1953).

W. Brügel, Einführung in die Ultrarotspektroskopie (1954).

W. Schultze, Farbenphotographie und Farbenfilm (1953).

M. von den Tempel, Stability of oil-in-water Emulsions (1953).

Properties of Metallic Surfaces. Institute of Metals Monograph, and Report Series Nr. 13 (1953).

A. I. Stamm, E. E. Harris, Chemical Processing of Wood (1953).

H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren Bd. II: Das Makromolekül in Lösungen (1953).

Neue Mitglieder

Fa. I. H. Benecke, Hannoversche Wachstuch- u. Kunstlederwerke KG. a. A., Hannover-Vinnhorst, Am Flügeldamm 40.

Dr. Antonio Ara Blesa, Colaborador del Instituto de Gregorio Rocasolano del Consejo Superior de Investigacions Cientificas, Zaragoza/Spanien, Escuelas Pias 35.

Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer, Göttingen, Bunsenstr. 10.

Chemische Fabrik Hoesch K-G., Düren Rhld., Postfach 164.

Dr. Dr. Eduardo M. Galvez Laguarta, Zaragoza (Spanien), Coso 125.

Dr.-Ing. Heinrich Kahn i. Fa. Lindes Eismaschinen, Pullach-München, Ulmenstr. 7.

Prof. Dr.-Ing. A. Knappwost, Neuhausen b. Urach, Schillerstr. 5.

Fa. Osram GmbH. Kommanditgesellschaft, Berlin NW 87, Helmholtzstr. 4—8.

Dr. S. A. Troelstra, i. Fa. N. V. Philips' Gloeilampenfabriken, Eindhoven/Holland.

Fa. Phoenix Gummiwerke AG., Hamburg-Harburg.

Prof. Dr. Juan Martin Sauras, Jefe de la seccion de Colloide quimica del Consejo Superior de Investigaciones Cientificas. Zaragoza/Spanien, Calvo Sotelo 25.

Dr. Peter Tillmann i. Fa. Titangesellschaft mbH., Leverkusen-Bayerwerk.

Wintershall Aktiengesellschaft, Kassel, Friedrich-Ebert-Str. 160.

Dr. Friedrich Wolf, Leipzig W 33, Radiusstr. 12.

Dr. M. van der Waarden, Koninklijke Shell Laboratorium, Amsterdam-N, Badhuisweg 3.

Für den Inhalt der Mitteilungen verantwortlich: Dr. F. Peters

Demnächst erscheint:

Einführung in die Ultrarotspektroskopie

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 62)

Von Dr. Werner Brügel

Physiker in den Badischen Anilin- und Sodafabriken Ludwigshafen a. Rh.

Etwa XII, 376 Seiten mit 140 Abbildungen. 1954. Brosch. ca. DM 46,—, Ganzl. ca. DM 49,—

Allen, die zu Forschungs- oder beruflichen Zwecken ultrarotspektroskopische Untersuchungen betreiben wollen oder müssen, will das Buch ein zuverlässiger Helfer und Führer sein. Hauptsächlich für die praktischen Belange gedacht, — ohne jedoch die notwendige theoretische Untermauerung zu vergessen — macht es mit den modernen Geräten, Präparations-, Auswerte- und Meßverfahren der Ultrarotspektroskopie bekannt. Es gibt zum ersten Male in Deutschland in geschlossener Form einen Bericht über das damit Erreichte und eine Anregung für zukünftige eigene Tätigkeit.

Aus dem Inhalt:

I. Grundzüge der Theorie der ultraroten Spektren

1. Quantentheoretische Grundlagen — 2. Die Ultrarotspektren zweiatomiger Moleküle — 3. Symmetrieeigenschaften von Molekülen und Schwingungen — 4. Rotationsspektren vielatomiger Moleküle — 5. Schwingungen und Schwingungsspektren — 6. Rotationsschwingungsspektren vielatomiger Moleküle — 7. Ultrarotspektren von Flüssigkeiten und Festkörpern

II. Apparative Ausrüstung und präparative Technik der Ultrarotspektroskopie

1. Strahlungsquellen — 2. Monochromatoren — 3. Strahlungsempfänger — 4. Allgemeines über Spektrometer — 5. Kommerzielle Ultrarotspektrometer — 6. Zubehör zu den Spektrometern — 7. Ultrarotgeräte ohne spektrale Zerlegung — 8. Präparation der Proben

III. Methoden der praktischen Ultrarotspektroskopie

1. Chemische Konstitutionsaufklärung — 2. Qualitative Analyse — 3. Quantitative Analyse — 4. Reflexions- und Polarisationsmessungen

IV. Ergebnisse und Anwendungen

1. Die Ultrarotspektren wichtiger Stoffgruppen — 2. Ausgewählte einfache Moleküle — 3. Hochmolekulare Substanzen — 4. Anorganische Substanzen — 5. Spezielle Effekte und Anwendungen

Literaturverzeichnis

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

FILED IN STACKS

Die Glaselektrode und ihre Anwendungen

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 59)

Von Dr. Ludwig Kratz

Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Jenaer Glaswerk Schott und Gen., Landshut (Bayern)

XII, 377 Seiten mit 77 Abbildungen. 1950. Broschiert DM 41,50, Ganzleinen DM 44,—

Die Darstellung ist klar, präzise und kritisch. ***Angewandte Chemie***

Bei der vielseitigen Anwendung der Glaselektrode wird das Buch auf weitgehendes Interesse rechnen dürfen. ***Zeitschrift für physikalische Chemie***

Das ausgezeichnete Buch ist eine vorzügliche Einführung in alle Fragen und Anwendungsgebiete, die mit der Glaselektrode zusammenhängen. ***Physikalische Blätter***

Es ist sehr zu begrüßen, daß Kratz als Fachmann auf diesem Spezialgebiet es unternommen hat, eine umfassende Darstellung der wichtigsten einschlägigen Arbeiten zu bringen. Besonders wertvoll ist das vollständige Literaturverzeichnis. ***Zeitschrift für angewandte Physik***

Man wird das Buch gern als sicheren Führer durch das nicht einfache Meßgebiet zur Hand nehmen. ***Chemie-Ingenieur-Technik***

Da das Buch die Grundlagen der Meßverfahren bringt, möchten wir unsern Lesern den Kratz wärmstens empfehlen, denn er dient zur Einführung, Selbstschulung, Anleitung und als Nachschlagwerk gleichzeitig. ***Galvanotechnik***

Für jedes Laboratorium und für jeden technischen Betrieb bietet das Buch unschätzbare Dienste. ***Melliand Textilberichte***

... so wird das Buch für jeden Praktiker von größtem Wert sein. ***Die Naturwissenschaften***

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Thermodynamische Grundlagen der physikalischen Chemie

Von Dr.-Ing.
HERMANN SCHUNCK, Bonn

VIII, 258 Seiten mit 108 Abb., 1953.
Brosch. DM 31,—, geb. DM 33,—

Aus dem Inhalt: Begriffe und Gesetze der Thermodynamik (Phasen, Zustandsvariable und Zustandsgleichung — Die Zustandsgrößen — Arbeit und Wärme bei beliebigen Zustandsänderungen — Die Anwendung der thermodynamischen Gesetze auf chemische Reaktionen). Anwendungen (Reaktionen zwischen festen und flüssigen Körpern — Reaktionen zwischen Gasen, Homogene Gasreaktionen — Reaktionen von Gasen mit reinen, festen oder flüssigen Körpern — Reaktionen von Gasen mit flüssigen Mischphasen — Reaktionen von nicht dissoziierenden Stoffen in Mischungen und Lösungen — Reaktionen in elektrolytischen Lösungen — Reaktionen zwischen Elektroden und elektrolytischen Lösungen).

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt

Amerikanischer Konzern

sucht Verbindung mit wissenschaftlich arbeitenden Chemikern, die Interesse für die Gebiete der hochpolymeren Chemie und der Chemie der Gele haben und als Berater mitarbeiten können.

Unser Vertreter wird im August und September in Europa sein.

Angebote von Interessenten an Kolloid-Zeitschrift unter St A 401